

Untersuchungen zum photokatalytischen Abbau von Lignin

von

Xuan Tung Do

Hochschule Bonn-Rhein-Sieg
Fachbereich Angewandte Naturwissenschaften

Zur Erlangung des akademischen Grades

Master of Science

in

**Analytische Chemie und
Qualitätssicherung**

2016

Prof. Dr. Steffen Witzleben

Erstprüfer

Prof. Dr. Margit Schulze

Zweitprüfer

Prof. Dr. Stefanie Ortanderl

Prüfungsausschussvorsitzender

26.08.2016

vorgelegt am

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende wissenschaftliche Arbeit selbständig angefertigt habe. Es wurden nur die in der Arbeit ausdrücklich benannten Quellen und Hilfsmittel benutzt. Wörtlich oder sinngemäß übernommenes Gedankengut habe ich als solches kenntlich gemacht.

Aurich, der 26.08.2016

Ort, Datum

Unterschrift

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich recht herzlich bei meinen Betreuern, Herrn Prof. Dr. Steffen Witzleben und Frau Prof. Dr. Margit Schulze, für die Vergabe des Themas dieser Arbeit und die fachliche Betreuung während der gesamten Zeit bedanken. Sie beide ermöglichten es mir, an dem weitreichenden und komplexen, aber auch zukunftssträchtigen Themengebiet rund um das Lignin arbeiten und weiterforschen zu können.

Mein Dank gilt außerdem Herrn Dr. Christian Jung und Frau Anke Nietsch vom Institut für Solarforschung, Abteilung Solare Verfahrenstechnik am Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt in Köln für die herzliche und intensive Betreuung während der praktischen Arbeiten und für die wertvollen Hinweise bezüglich photolytischer und photokatalytischer Reaktionen und weit darüber hinaus.

Des Weiteren danke ich den wissenschaftlichen Mitarbeitern des Fachbereiches Angewandte Naturwissenschaften der Hochschule Bonn-Rhein-Sieg, Michel Bergs (GPC), Roman Grimmig (XRD) und Daniel Klein (ATR-IR), für die fachkundige Betreuung bei analytischen Messungen.

Auch meinen Kommilitonen, insbesondere Janika Reineccius, Jessica Rumpf und Michael Wenzel, gebührt ein großes Dankeschön. Letztgenannte leisteten mir an manch längerem Arbeitstag Gesellschaft im Labor, sodass selten Langeweile aufkam.

Nicht zuletzt bedanke ich mich herzlichst bei meinen Eltern und meiner Schwester, ohne deren Antrieb ich es nicht so weit geschafft hätte, und meinem treuen Freund „Thaddäus, (für) die Technik!“

Aurich, August 2016

Inhaltsverzeichnis

I.	Abbildungsverzeichnis	4
II.	Tabellenverzeichnis	6
III.	Abkürzungs- und Formelzeichenverzeichnis	7
1	Einleitung	8
2	Ziel der Arbeit	9
3	Stand der Technik	10
3.1	Vorkommen und Struktur von Lignin	10
3.1.1	Einführung und Funktion von Lignin in Holz	10
3.1.2	Aufbau und Struktur	11
3.1.3	Isolation aus Holz	13
3.2	Photolyse und Photokatalyse	15
3.2.1	Halbleiter-Photokatalyse	15
3.2.2	Photolyse	21
3.2.3	Chemische Aktinometrie	22
4	Experimenteller Teil	25
4.1	Geräte, Chemikalien und Materialien	25
4.1.1	Geräte	25
4.1.2	Chemikalien	26
4.1.3	Verbrauchsmaterialien	27
4.2	Durchführung	28
4.2.1	Isolation des Kraft-Lignins	28
4.2.2	Bestimmung des Hydroxylgehaltes	29
4.2.3	Photokatalytische Umsetzung	31
4.2.4	Gehalt organisch gebundenen Kohlenstoffes	32
4.2.5	Isolation des Photolysats	33
4.2.6	Gel-Permeations-Chromatographie	34
4.2.7	UV-VIS-Spektroskopie	35
4.2.8	ATR-Infrarotspektroskopie	35
4.2.9	Röntgendiffraktometrie	36
4.2.10	Kalium-Ferrioxalat-Aktinometrie	37
5	Ergebnisse	39
5.1	Röntgenbeugungsuntersuchung des Photokatalysators	39
5.2	Aktinometrische Charakterisierung des Annularreaktors	40
5.3	Bestimmung des Hydroxylgehaltes	41
5.3.1	Zeitabhängige Acetylierung	41
5.3.2	Genauigkeit der Bestimmung bei Raumtemperatur	42
5.3.3	Hydroxylgehalt umgesetzter Lignine	43
5.4	pH-Wert und Temperatur	44

5.5	Gehalt organisch gebundenen Kohlenstoffes	46
5.6	Gel-Permeations-Chromatographie	47
5.7	UV-VIS-Spektroskopie.....	49
5.8	ATR-Infrarotspektroskopie.....	50
6	Diskussion der Ergebnisse	52
7	Zusammenfassung und Ausblick.....	57
8	Literatur	59
9	Anhang.....	64
9.1	Beispielrechnung zum Test auf Ausreißer nach Nalimov	64
9.2	Beispielrechnung zur Hydroxylgehaltsbestimmung.....	65
9.3	Beispielrechnung zur aktinometrischen Bestimmung.....	65
9.4	Diagramme pH-Wert und Temperatur	67
9.5	Diagramme OHZ	69
9.6	Diagramme TOC, TC und IC	71
9.7	Diagramme GPC	73
9.8	Diagramme Elugramm.....	75
9.9	Diagramme MWD.....	77
9.10	Diagramme UV-VIS (konzentrationsnormiert).....	79
9.11	Diagramme UV-VIS (maximumnormiert)	81
9.12	Diagramme IR	83

I. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 3.1	Fasern aus Cellulose eingebettet in einer Matrix aus Hemicellulose und Lignin (Quelle: Li <i>et al.</i> 2016)	10
Abbildung 3.2	Monomere des Lignins Coniferylalkohol, <i>p</i> -Cumarylalkohol und Sinapylalkohol (Quelle: Li <i>et al.</i> 2015)	11
Abbildung 3.3	Ausschnitt aus der Struktur eines Weichholzlignins (Quelle: Li <i>et al.</i> 2015).....	12
Abbildung 3.4	Bandstruktur unterschiedlicher Materialgruppen (Quelle: Holl 2014)	15
Abbildung 3.5	Bandstruktur eines n-Halbleiters bei Anregung durch Licht (Quelle: Ohnishi <i>et al.</i> 1989)	16
Abbildung 3.6	Aktivierung einer Carbonylverbindung durch UV-Licht (Quelle: Wöhrle <i>et al.</i> 1998).....	21
Abbildung 3.7	Reaktionsgleichungen der Nash-Reaktion (Quelle: Compton & Purdy 1980)	23
Abbildung 3.8	Reaktionsgleichung der Ferrioxalat-Aktinometrie (Quelle: Hatchard/Parker 1953).....	23
Abbildung 3.9	Strukturformel des Ferroin-Komplexes (Quelle: sigmalaldrich.com)	24
Abbildung 4.1	Experimenteller Aufbau	31
Abbildung 4.2	Bestimmungsprinzip der TOC-Analyse (Quelle: shimadzu.com).....	33
Abbildung 4.3	IR-Spektren der Probe PK_02_01_s und von Natriumhydrogensulfat Monohydrat	36
Abbildung 5.1	Röntgendiffraktogramm des Titandioxid P25	39
Abbildung 5.2	Aktinometrische Charakterisierung des Annularreaktors	40
Abbildung 5.3	Ergebnisse der zeitabhängigen Acetylierung	41
Abbildung 5.4	Hydroxylgehalte unterschiedlicher Polyole	42
Abbildung 5.5	Hydroxylgehalt unterschiedlicher Polyole mit linearer Regression.....	43
Abbildung 5.6	Hydroxylgehalte der einzelnen Messreihen.....	44
Abbildung 5.7	pH-Wert der Reaktionslösung während der Bestrahlung.....	44
Abbildung 5.8	Temperatur der Reaktionslösung während der Bestrahlung....	45
Abbildung 5.9	TOC und IC der unterschiedlichen Messreihen	46

Abbildung 5.10	Elugramme der einzelnen Proben der Messreihe PK_05	47
Abbildung 5.11	Molmassenverteilungen der einzelnen Proben der Messreihe PK_05.....	48
Abbildung 5.12	Veränderungen der Molmasse und der Polydispersität der einzelnen Messreihen	48
Abbildung 5.13	UV-VIS-Spektren der Messreihe PK_02 (normiert über ihre Konzentration)	49
Abbildung 5.14	UV-VIS-Spektren der Messreihe PK_02 (normiert auf ihr Maximum)	50
Abbildung 5.15	ATR-IR-Spektren der Messreihe PK_03	51
Abbildung 6.1	Reaktionsmechanismus für die Entfärbung von Lignin (Quelle: Wang <i>et al.</i> 2016)	54

II. Tabellenverzeichnis

Tabelle 4.1:	Auflistung der verwendeten Geräte sowie deren Software	25
Tabelle 4.2:	Auflistung der verwendeten Chemikalien mit Gehaltsangabe..	26
Tabelle 4.3:	Auflistung der verwendeten Verbrauchsmaterialien mit wichtigen technischen Daten	27
Tabelle 4.4	Einwaagen der unterschiedlichen Messreihen	32
Tabelle 4.5	Messbedingungen der Gel-Permeations-Chromatographie.....	34
Tabelle 4.6	Wellenlängengenauigkeit des verwendeten Photometers	35
Tabelle 4.7	Absorptionsgenauigkeit des verwendeten Photometers (Soll-Werte in Klammern)	35
Tabelle 4.8	Messmethode der Röntgendiffraktometrie	36
Tabelle 4.9	Einwaagen für Aktinometer-Lösung	37
Tabelle 5.1	Interpolierte Strahlungsleistung für die Messreihen.....	40
Tabelle 5.2	Ergebnisse der zeitabhängigen Acetylierung	42
Tabelle 5.3	Zuordnung von IR-Absorptionsbanden.....	51
Tabelle 9.1	Wertetabelle für Test auf Ausreißer nach Nalimov	64
Tabelle 9.2	Prüfwerttabelle für den Ausreißertest nach Nalimov (Quelle: Kaul 2005)	64
Tabelle 9.3	Wertetabelle für eine Nachprüfung auf Ausreißer	65
Tabelle 9.4	Wertetabelle der Ferrioxalat-Aktinometrie	66

III. Abkürzungs- und Formelzeichenverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
ads	adsorbiert
ATR-IR	Abgeschwächte-Totalreflexions-Infrarotspektroskopie
C-NMR	Kohlenstoff-Kernspinresonanzspektroskopie
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
IC	Gesamt anorganischer Kohlenstoff
LB	Leitungsband
OHZ	Hydroxylgehalt
PK_01_02_s	Photokatalyse-Messreihe Nr. 01, Probe Nr. 02, festes Photolysat
TC	Gesamt Kohlenstoffgehalt
TOC	Gesamt organischer Kohlenstoff
UV	ultraviolett
UV-VIS	Spektroskopie im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich
VB	Valenzband
VWD	Variabler-Wellenlängen-Detektor
XRD	Röntgendiffraktometrie
Formelzeichen	Bedeutung
e^-	Elektron
h	Planck'sches Wirkungsquantum
H^+	Proton
H_2O	Wasser
l^+	Defektelektron (Loch)
ν	Frequenz
$O_2^{\cdot-}$	Superoxidanion
OH^{\cdot}	Hydroxylradikal
TiO_2	Titandioxid

1 Einleitung

Gegenwärtig werden über 95 % aller organischen Chemikalien aus Erdöl gewonnen. In Anbetracht des begrenzten Vorkommens und der baldigen Erschöpfung jener fossilen Ressourcen fokussieren sich die Bemühungen vieler Wissenschaftler auf die Suche nach alternativen Quellen.¹ Lignin, das auf der Erde nach Cellulose und Chitin dritthäufigste Biopolymer, könnte eine der viel versprechenden Alternativen sein. Es handelt sich bei Lignin um ein komplexes, räumlich unregelmäßig vernetztes Biopolymer, welches als Bestandteil von verholzten Pflanzen neben Cellulose und Hemicellulose bis zu einem Drittel der Trockenmasse des Holzes ausmacht.² Als nachwachsender und somit nahezu unerschöpflicher Rohstoff wird Lignin, das als Nebenprodukt in der Papier- und Zellstoffindustrie in einer Menge von etwa 70 Millionen Tonnen pro Jahr anfällt, derzeit ohne große Wertschöpfung hauptsächlich energetisch genutzt, indem es verbrannt wird.³

Trotz Rückgewinnung gelangt ein Teil des Lignins dennoch mit dem Abwasser in die Umwelt. Da Lignin sehr beständig gegenüber mikrobiellem Abbau ist, kann es durch konventionelle Techniken der Abwasseraufbereitung nicht vollständig entfernt werden.⁴ Ein Ansatz, diese Schwierigkeit zu überwinden, ist die Bestrahlung der Abwässer mit ultravioletem Licht in Anwesenheit von Titandioxid. Durch indirekte Photolyse und heterogene Photokatalyse können organische Verunreinigungen wie das Lignin vollständig zu Kohlenstoffdioxid und Wasser mineralisiert werden.⁵

Der gleiche Mechanismus wie für die Abwasseraufbereitung kann aber auch genutzt werden, um Lignin, ein natürliches, aromatisches Makromolekül, kontrolliert zu depolymerisieren und daraus organische Chemikalien sowie Wertstoffe zu gewinnen.

¹ Vgl. Chen *et al.* 2016

² Vgl. Wang *et al.* 2013

³ Vgl. Faria *et al.* 2012

⁴ Vgl. Ma *et al.* 2008

⁵ Vgl. Chang *et al.* 2004

2 Ziel der Arbeit

Ziel dieser wissenschaftlichen Arbeit ist der photolytische und photokatalytische Abbau von Lignin auf molekularer Ebene. Es sollen der Einfluss der Bestrahlungsdauer und der Konzentration des Photokatalysators auf den Abbauprozess untersucht werden. Die Abbauprodukte sollen chromatographisch (GPC), spektroskopisch (ATR-IR, UV-VIS) und nasschemisch (OHZ, TOC) untersucht werden.

3 Stand der Technik

3.1 Vorkommen und Struktur von Lignin

3.1.1 Einführung und Funktion von Lignin in Holz

Lignin, Cellulose und Hemicellulose bilden die drei Hauptkomponenten lignocellulöser Biomasse. Erstgenanntes ist ein komplexes, dreidimensional vernetztes Biopolymer und spielt eine wichtige Rolle im verholzten Material. Durch die Verstärkung der kristallinen, faserigen Struktur von Cellulose ermöglicht das amorphe Lignin den Pflanzen das Höhenwachstum. Abbildung 3.1 zeigt die Verteilung der drei Komponenten innerhalb einer pflanzlichen Zelle.

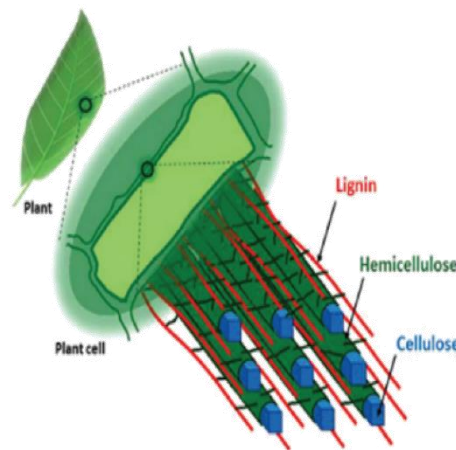


Abbildung 3.1 Fasern aus Cellulose eingebettet in einer Matrix aus Hemicellulose und Lignin
(Quelle: Li *et al.* 2016)

Seiner aromatischen, chemischen Struktur und hydrophoben Eigenschaften geschuldet, sorgt es zusätzlich für die Versorgung der Pflanze mit Wasser und Nährstoffen. Es schützt die Pflanze außerdem vor mikrobiellen und anderen pathogenen Angriffen.^{6 7}

Je nach botanischer Herkunft nimmt das Lignin ungefähr 18-35 % der Masse des Holzes ein und ist somit,⁸ bezogen auf das natürliche Vorkommen, in der gleichen Größenordnung verfügbar wie Cellulose oder Chitin.⁹

⁶ Vgl. Li *et al.* 2015

⁷ Vgl. Thakur *et al.* 2014

⁸ Vgl. Saito *et al.* 2013

⁹ Vgl. Cateto *et al.* 2013

3.1.2 Aufbau und Struktur

Auf molekularer Ebene betrachtet hat Lignin keine regelmäßige Abfolge von Monomerbausteinen wie die meisten synthetischen Polymere, sondern eine komplexe, unsystematisch vernetzte Struktur. Die drei Monomere, aus denen Lignin polymerisiert wird, sind *p*-Cumarylalkohol, Coniferylalkohol und Sinapylalkohol (vgl. Abbildung 3.2).

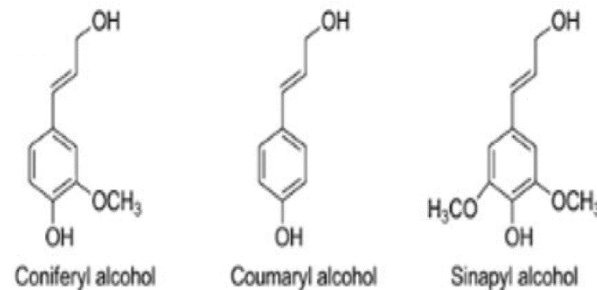


Abbildung 3.2 Monomere des Lignins Coniferylalkohol, *p*-Cumarylalkohol und Sinapylalkohol (Quelle: Li *et al.* 2015)

Betrachtet man die Monomere genauer, lässt sich die Struktur dieser Moleküle in zwei Bereiche aufteilen. Der gesamte C₉-Körper setzt sich zusammen aus einem aromatischen Ring (C₆-Körper), an dem ein linearer C₃-Körper angebunden ist. Beide sind jeweils mit einer Hydroxylgruppe substituiert, wodurch sie sich für die Synthese von Polymeren wie z.B. Polyurethanen, Polyestern oder Phenol-Formaldehydharzen eignen. Neben der gemeinsamen phenylpropanoiden Struktur und der Hydroxylgruppen unterscheiden sich die Monomere lediglich in der Anzahl an Methoxygruppen, die am C₆-Körper gebunden sind (vgl. Abbildung 3.2).¹⁰

Beim enzymatisch initiierten Prozess der Lignifizierung werden die drei Monomere durch Wasserstoffabstrahierung über die Zwischenstufe des Phenoxylradikals polymerisiert. Da diese Reaktion unspezifisch ist, entsteht eine Vielzahl an unterschiedlichen Bindungstypen (vgl. Abbildung 3.3).¹¹

¹⁰ Vgl. Kobayashi 2010

¹¹ Vgl. Li *et al.* 2015

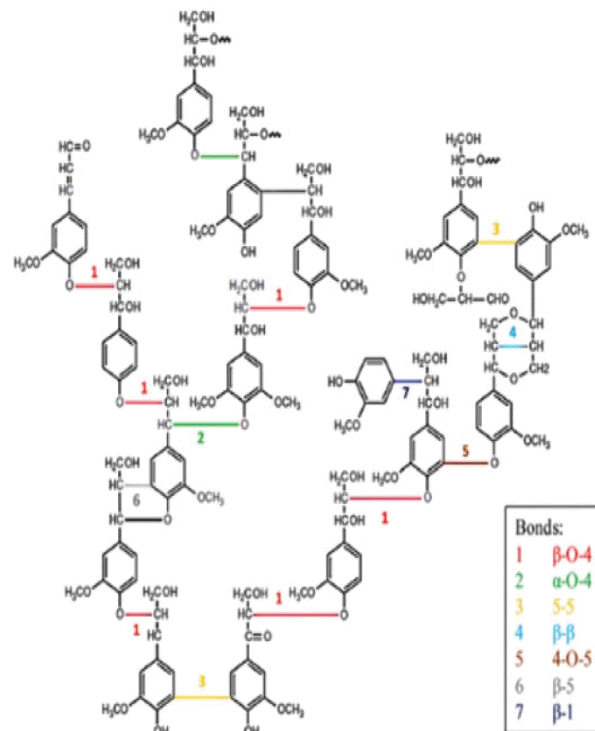


Abbildung 3.3 Ausschnitt aus der Struktur eines Weichholzlignins (Quelle: Li *et al.* 2015)

Die β -O-4-Bindung, bei der die phenolische Hydroxylgruppe des Phenylpropanoids mit dem β -Kohlenstoffatom der C_3 -Einheit verknüpft ist, bildet den Großteil aller Verknüpfungen zwischen den Monomeren im Lignin-Makromolekül. Jedoch hängen die Art der Verknüpfungen sowie der Massenanteil der einzelnen Monomere im Lignin von dessen Herkunft ab.¹² So besteht Lignin in Weichhölzern hauptsächlich aus Coniferylalkohol, während in Harthölzern das Lignin sowohl aus Coniferylalkohol als auch Sinapylalkohol besteht. Der Sinapylalkoholanteil überwiegt dort jedoch. Lignin in Gräsern enthält größtenteils Cumarylalkohol.¹³

¹² Vgl. Chen *et al.* 2016

¹³ Vgl. Thakur *et al.* 2014

3.1.3 Isolation aus Holz^{14 15}

Die Gewinnung des Lignins aus lignocellulöser Biomasse wird in verschiedenen großtechnischen Prozessen durchgeführt. Während des Aufschlussprozesses kommt es zu einer Fragmentierung der natürlichen Lignin-Makromoleküle. Je nach Aufschlussprozess weisen die gewonnenen technischen Lignine unterschiedliche chemische, physikalische sowie strukturelle Eigenschaften auf. Die kommerziell am häufigsten eingesetzten Verfahren lassen sich bezüglich der genutzten Chemikalien in zwei Gruppen aufteilen: säurekatalysierte und basenkatalysierte Aufschlüsse.

Das Sulfitverfahren ist eine Möglichkeit, Lignin von den restlichen Bestandteilen des Holzes wie Cellulose und Hemicellulose zu trennen. Es ist ein schwefelhaltiges Verfahren zur Gewinnung von Zellstoff. Etwa 25 % aller Anlagen zur Zellstoffgewinnung arbeiten mit diesem Prozess, bei dem das Lignin als Abfallprodukt in Form von Ligninsulfonat anfällt. Für die Isolation der Cellulose wird zerkleinertes Holz mit einer heißen Lösung aus Hydrogensulfit imprägniert. Abhängig vom genauen Verfahren werden die Calcium-, Magnesium-, Natrium- oder Ammoniumsalze der schwefligen Säure eingesetzt. Während des Aufschlusses laufen drei Hauptreaktionen ab: (1) Lignin reagiert mit schwefliger Säure zu Ligninsulfonsäure, (2) die gebildete Ligninsulfonsäure formt mit den Gegenionen oben genannter Salze ein lösliches Ligninsulfonat und (3) das Ligninsulfonat wird fragmentiert. Simultan findet eine Hydrolyse der α -Ether- und β -Etherbindungen des Lignins statt, sodass eine Abnahme der Molmasse im Vergleich zum natürlichen Lignin zu beobachten ist. Das Ligninsulfonat wird anschließend durch Filtration von ungelösten Bestandteilen wie der Cellulose und Hemicellulose abgetrennt und durch Eindampfen aus der wässrigen Lösung isoliert.

¹⁴ Vgl. Wünning 2001

¹⁵ Vgl. Thakur *et al.* 2014

Das Sulfatverfahren, welches auch Kraft-Aufschluss genannt wird, ist ein weiterer Prozess zur Zellstoffgewinnung. Der Name Kraft leitet sich von der Eigenschaft des gewonnenen Zellstoffes ab, denn der bei diesem Verfahren hergestellte Zellstoff weist eine höhere Reißfestigkeit als bei anderen Verfahren auf. Beim Kraft-Aufschluss, dem derzeit vorherrschenden großtechnischen Verfahren zur Zellstoffgewinnung, wird zerkleinertes Holz im Wesentlichen mit einer wässrigen Lösung aus Natriumhydroxid und Natriumsulfid bei einem pH-Wert von ungefähr 13-14 und erhöhtem Druck sowie erhöhter Temperatur für mehrere Stunden aufgeschlossen. Nach nukleophiler Substitution durch das Sulfidanion werden die β -O-4-Etherbindungen des Lignins gespalten. Bei der Fragmentierung des Lignins nimmt die Anzahl an Hydroxylgruppen mit abnehmender molarer Masse zu. Das nun im Alkalischen lösliche Kraft-Lignin kann auch hier einfach von den festen Bestandteilen getrennt und durch Trocknung isoliert werden. Zusätzlich bietet sich die Isolation durch Präzipitation mit Säure an. Bei der Fällung nach dem *LignoBoost*-Verfahren geschieht dies durch schrittweise Einleitung von Kohlenstoffdioxid und Zugabe von Schwefelsäure.¹⁶

Neben den beiden oben genannten Verfahren gibt es noch eine Vielzahl anderer Aufschlüsse zur schwefelfreien Herstellung von Lignin. Eines davon ist das chemische *Organosolv*-Verfahren, bei dem für die Gewinnung von Lignin unter anderem verschiedene Lösemittel wie Ethanol, Methanol, Ameisensäure oder Essigsäure verwendet werden, oder das Sodaverfahren. Neben den chemischen Methoden gibt es noch physikalische Aufschlussverfahren wie Hydrothermolyse, Pulverisieren oder das *Steam-Explosion*-Verfahren. Biologisch kann Lignin aus dem Rückstand, der bei der Gärung von Biomasse zu Bioethanol oder Biogas entsteht, gewonnen werden, da dieses nicht von den Mikroorganismen verdaut und zu Biotreibstoff umgesetzt werden kann.

¹⁶ Vgl. Puls 2009

3.2 Photolyse und Photokatalyse

3.2.1 Halbleiter-Photokatalyse

Halbleiter sind eine Gruppe von Feststoffen, deren elektrische Leitfähigkeit zwischen denen von Metallen und denen von Isolatoren liegt. Abbildung 3.4 zeigt die Bandstruktur der unterschiedlichen Materialgruppen.

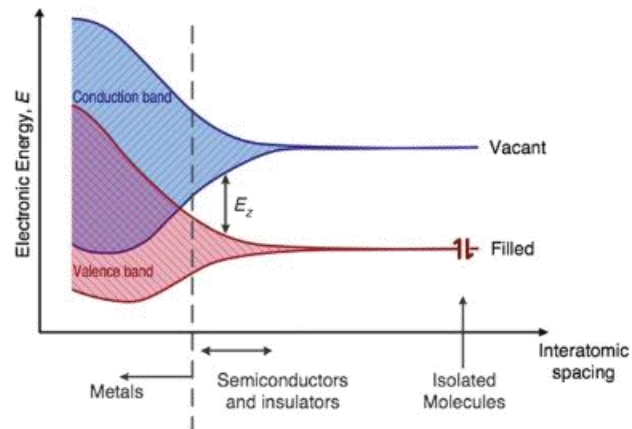


Abbildung 3.4 Bandstruktur unterschiedlicher Materialgruppen (Quelle: Holl 2014)

Während es bei Metallen zu einer Überlappung von Leitungs- und Valenzband und der damit verbundenen elektrischen Leitfähigkeit kommt, bildet sich bei Halbleitern und Isolatoren zwischen den beiden Bändern eine Lücke aus, die sogenannte Bandlücke.¹⁷ Bei Halbleitern, die allgemein eine kleinere Bandlücke als Isolatoren aufweisen, beträgt diese einige wenige Elektronenvolt. Beispielsweise hat Titandioxid in der Modifikation Anatas eine Bandlücke von $3,2 \text{ eV}$.¹⁸ Da diese etwa der Energie eines Photons mit der Wellenlänge von ungefähr 385 nm ¹⁹ entspricht, lässt sich die Bandlücke von Anatas durch Bestrahlung mit Licht im ultravioletten Bereich überwinden. Abbildung 3.5 zeigt die Bandstruktur eines n-Halbleiters bei Anregung durch Strahlung ausreichender Energie. Wenn ein Anataspartikel ein Photon aufnimmt, dessen Energiebetrag größer oder gleich der Bandlücke ist, dann kommt es zu einer Ladungstrennung, bei der ein Elektron aus dem Valenzband in das Leitungsband gehoben wird. An seiner ursprünglichen Stelle verbleibt ein positiv geladenes Loch.

¹⁷ Vgl. Holl 2014

¹⁸ Vgl. Akpan & Hameed 2009

¹⁹ Vgl. Hurum *et al.* 2003

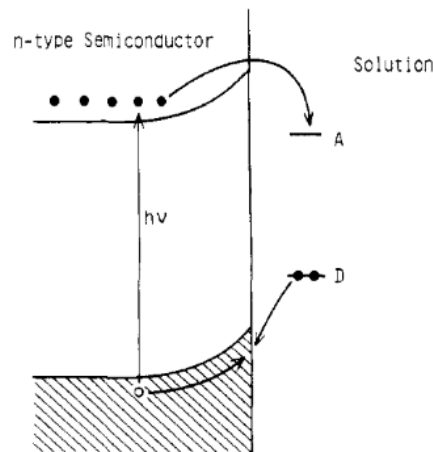
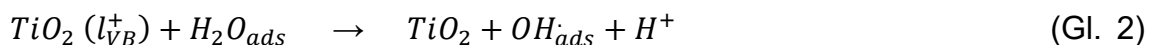
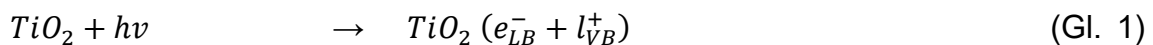


Abbildung 3.5 Bandstruktur eines n-Halbleiters bei Anregung durch Licht (Quelle: Ohnishi *et al.* 1989)

Betrachtet man ein wässriges System, in dem Titandioxid als Halbleiter suspendiert ist, können nach der Absorption der Photonen folgende Reaktionen ablaufen:²⁰



Durch die Aufnahme von Photonen angeregtes Titandioxid (vgl. Gleichung 1) reagiert mit an seiner Oberfläche adsorbiertem Wasser, Sauerstoff oder Hydroxidionen unter Bildung reaktiver Sauerstoffspezies wie z.B. Hydroxylradikalen (vgl. Gleichung 2 und 3) oder Superoxidanionen (vgl. Gleichung 4). Diese können gelöste organische Verbindungen wie z.B. Arzneimittel, Farbstoffe, Pestizide oder Lignin zersetzen.

Der Mechanismus der heterogenen Halbleiter-Photokatalyse mit Titandioxid findet in vielen Bereichen der Abwasserbehandlung Anwendung. So kann z.B. im Abwasser, das bei der Produktion von Olivenöl entsteht, der Gehalt an phenolischen Verbindungen reduziert werden.²¹ Abwässer der Textilindustrie hingegen können eine Reihe unterschiedlicher Farbstoffe enthalten wie z.B. Me-

²⁰ Vgl. Kumar *et al.* 2011

²¹ Vgl. El Hajjouji *et al.* 2008

thylorange²², Vat Yellow 4²³ oder Remazol Brilliant Blue R, Reaktive Orange 16 oder Methylenblau²⁴. Diese waren Gegenstand vieler Untersuchungen und konnten ebenfalls erfolgreich mit Titandioxid in Kombination mit UV-Strahlung abgebaut werden.

Im Folgenden soll ein kleiner Überblick über die Einsatzmöglichkeiten dieser Technik und über aktuelle Forschungsergebnisse hinsichtlich des Abbaus von Lignin geschaffen werden.

Nach der Entdeckung der Photolyse des Wassers an Titandioxid in den 70er-Jahren,²⁵ untersuchten Ohnishi *et al.* 1989 das Bleichen von Lignin mit Hilfe der Halbleiter-Photokatalyse. Ausgangsstoff ihrer Untersuchungen war Alkali-Lignin und Titandioxid nebst anderen Metalloxid-Halbleitern wie Zink-, Wolfram-, Indium- oder Eisenoxid. Für die photokatalytische Umsetzung wurden 10 mL einer pH-neutralen Lignin-Lösung ($0,1 \text{ g L}^{-1}$) mit 50 mg des Photokatalysators versetzt und mit einer 500 W Hochdruck-Quecksilberdampflampe bestrahlt. Gleichzeitig wurde Sauerstoff mit einem Volumenfluss von 10 ml min^{-1} in das System eingeleitet. Die Suspension aus den feinen Metalloxidpartikeln im wässrigen Medium wurde mit Ultraschall stabilisiert, während die gesamte Suspension zusätzlich gerührt wurde. Nach Beendigung der Bestrahlung wurde der Katalysator aus der Reaktionsmischung abzentrifugiert. Ergebnisse der Untersuchungen waren unter anderem, dass mit andauernder Bestrahlung die Absorption des Lignins im UV-VIS-Spektrum sukzessive abnimmt und nach zwei Stunden keine Absorption mehr festzustellen war. Diese Beobachtungen wurden jedoch nicht gemacht, wenn der Katalysator weggelassen und die Lösung ausschließlich bestrahlt wurde. Es wurde ebenfalls kein Abbau detektiert, wenn mit Katalysator versetzte Lignin-Lösung nicht bestrahlt wurde. Ein Variieren der Katalysatorkonzentration zeigte, dass die Abbaurate des Lignins mit der Kon-

²² Vgl. Rashed 2007

²³ Vgl. Kavitha & Palanisamy 2010

²⁴ Vgl. Sima & Hasal 2013

²⁵ Vgl. Li *et al.* 2015

zentration zunahm und einen Grenzwert erreichte, der durch das Blockieren des UV-Lichts durch den Katalysator hervorgerufen wurde. Die Reduktion des Sauerstoffpartialdruckes durch Verdünnung mit Stickstoff führte auf der anderen Seite zu einer Erniedrigung der Lignin-Abbaurate, sodass in Abwesenheit von Sauerstoff kein Abbau zu beobachten war. Gaschromatographische Untersuchungen zeigten, dass sich während des Abbaus größtenteils Kohlenstoffdioxid und zu einem kleinen Teil auch Kohlenstoffmonoxid bildeten. Der chemische Sauerstoffbedarf wurde permanganometrisch bestimmt und nahm wie die UV-VIS-Absorption mit fortschreitender Bestrahlung ab.

Im Jahr 2004 veröffentlichten Chang *et al.* Ergebnisse zu ihren Untersuchungen bezüglich der Entfärbung von ligninhaltigen Abwässern mit dem UV/TiO₂-Prozess. Für ihre Experimente nutzten sie kommerziell erhältliches Lignin von Sigma Aldrich, welches sie in Natronlauge mit einem pH-Wert von 11 auflösten, um künstliches Abwasser zu simulieren. Die Konzentration der Lösung wurde auf einen chemischen Sauerstoffbedarf von 240 mg L⁻¹ eingestellt. Als Katalysator kam das Titandioxid P25 von Degussa zum Einsatz, welches eine spezifische Oberfläche von 50 m² g⁻¹ und eine mittlere Partikelgröße von 21 nm hatte. Der Aufbau beinhaltete einen 400 mL fassenden Quarzglasreaktor, der von 16 UV-Lampen mit einer gesamten UV-Leistung von 35 W umgeben war. Zuerst wurde die Abbaueffizienz in Abhängigkeit des pH-Wertes untersucht. Es ergab sich, dass die Entfärbung des Abwassers bei niedrigen pH-Werten schneller ablief als bei hohen. Die Variation der Katalysatorkonzentration zeigte, dass die Abbaugeschwindigkeit anfangs mit steigender Konzentration wuchs, bis ein Optimum erreicht war. Bei weiter steigender Katalysatorkonzentration fiel die Geschwindigkeit wieder ab. Auch hier war der Grund die Abschattung der Strahlung durch den Katalysator. Im Gegensatz zu Ohnishi *et al.* 1989 konnte trotz Abwesenheit des Katalysators ein Abbau der Farbe und des chemischen Sauerstoffbedarfes beobachtet werden.

Kansal *et al.* berichteten 2008 von ihren Fortschritten beim Abbau von Lignin mit Titandioxid. Auch hier dienten das P25 von Degussa sowie zusätzlich Zinkoxid als Photokatalysatoren, jedoch wurde das abzubauenende Lignin aus Weizenstroh-Schwarzlauge durch acide Fällung mit Salzsäure isoliert. Der Photoreaktor bestand aus einem Doppelmantelgefäß, der von fünf UV-Lampen mit jeweils 30 W Leistungsaufnahme umgeben war. Die tatsächliche UV-Strahlungsleistung wurde über Kalium-Ferrioxalat-Aktinometrie bestimmt. Für die photokatalytische Umsetzung wurde der Katalysator ($0,5\text{--}2,0\text{ g L}^{-1}$) in eine Lignin-Lösung ($10\text{--}100\text{ mg L}^{-1}$) mit einem pH-Wert von 3–11 suspendiert und bestrahlt. Eine mit steigender Bestrahlungsdauer sinkende UV-VIS-Absorption gab Hinweise auf den Abbau des Lignins. Vergleichende Untersuchungen mit und ohne Einsatz des Katalysators zeigten, dass der Abbau des Lignins durch reine Photolyse signifikant langsamer ablief als der Abbau über die Photokatalyse. Auch der photokatalytische Abbau mit Hilfe von Sonnenlicht wurde untersucht. Hierbei wurde eine höhere Abbaugeschwindigkeit im Vergleich zur reinen UV-Bestrahlung festgestellt. Eine Variation der Katalysatorkonzentration ergab auch hier, dass es eine optimale Konzentration gab. Bis zum Optimum hin stieg die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Konzentration, da die aktive Katalysatoroberfläche anwuchs. Über dem Optimum hinaus kam es zur Abschattung, sodass die effektiv bestrahlte Katalysatoroberfläche erniedrigt wurde. Die Variation der Lignin-Konzentration ergab zudem, dass der Abbau mit sinkender Konzentration schneller wurde. Dies wurde damit erklärt, dass weniger UV-Strahlung durch das Lignin selbst absorbiert wurde, sodass dem Katalysator verhältnismäßig mehr Strahlungsintensität zur Verfügung stand.

Der klassische UV/ TiO_2 -Ansatz wurde von Ma *et al.* 2008 modifiziert. Sie untersuchten zwar auch den photokatalytischen Abbau von Lignin, doch als Photokatalysator kam mit Platin modifiziertes Titandioxid zum Einsatz. Künstliches Abwasser wurde durch das Auflösen von kommerziellem Lignin (Sigma Aldrich) im basischen Medium simuliert. Das Abwasser wurde auf einen chemischen Sauerstoffbedarf von 251 mg L^{-1} eingestellt, mit dem Katalysator versetzt und bestrahlt. Messungen des chemischen Sauerstoffbedarfes zeigten, dass es selbst durch reine Bestrahlung ohne Katalysator zu einer leichten Abnahme des che-

mischen Sauerstoffbedarfes kommt. Der Abbau des chemischen Sauerstoffbedarfes konnte durch den steigenden Einsatz des Titandioxids graduell beschleunigt werden. Eine Steigerung der Abbaueffizienz konnte nach Beladung des Titandioxids mit 1,5 *wt%* Platin beobachtet werden. Sowohl die Abnahme des chemischen Sauerstoffbedarfes als auch die Entfärbung wurden dadurch beschleunigt.

Oben vorgestellte Veröffentlichungen haben alle gemeinsam, dass die untersuchte Konzentration an Lignin im Abwasser relativ gering war. Kumar *et al.* untersuchten 2011 die Aufbereitung von Abwässern der Zellstoff- und Papierindustrie, welche deutlich stärker mit Lignin verunreinigt waren. Anders als oben beschrieben diente hier tatsächliches Abwasser mit einem chemischen Sauerstoffbedarf von $912,7 \text{ mg L}^{-1}$ als Ausgangsstoff für die Bestrahlung in Anwesenheit von Titandioxid. Für die eigentliche photokatalytische Umsetzung wurde das Abwasser um den Faktor zwei verdünnt, auf einen pH-Wert von 7 eingestellt, mit dem Katalysator versetzt und 400 *mL* dieser Mischung mit vier UV-Lampen mit jeweils 18 *W* Leistungsaufnahme bestrahlt. Nach vollendeter Bestrahlung wurde das Titandioxid durch Zentrifugation entfernt. Eine Variation der Katalysatorkonzentration zeigte, dass eine Erhöhung von $0,25 \text{ g L}^{-1}$ auf $0,75 \text{ g L}^{-1}$ zu einem schnelleren Abbau des chemischen Sauerstoffbedarfes und der Farbe führte, wobei mit $0,75 \text{ g L}^{-1}$ das Optimum erreicht wurde. Zeitliche Untersuchungen zeigten, dass die anfänglich hohe Abbaurate von Lignin mit der Bestrahlungsdauer abnimmt. Die sinkende Abbaueffizienz wurde mit der Adsorption organischer Substanzen auf der Katalysatoroberfläche begründet. Da sich eine Schicht dieser Substanzen auf der Oberfläche abgelagert hatte, kam es zu einer Behinderung des Sauerstoffaustausches mit dieser Oberfläche.

3.2.2 Photolyse

Wie bereits oben von vielen Autoren beobachtet, können organische Substanzen auch durch reine Bestrahlung abgebaut werden, wenngleich dieser im Falle des Lignins langsamer abläuft als photokatalysierter Abbau. Der Prozess der chemischen Bindungsspaltung durch Licht wird fachsprachlich als Photolyse bezeichnet. Anders als thermische Reaktionen, die im elektronischen Grundzustand ablaufen, sind bei photochemischen Reaktionen angeregte elektronische Zustände beteiligt.²⁶ Abbildung 3.6 zeigt beispielsweise die Anregung einer Carbonylverbindung durch Licht mit einer Wellenlänge von etwa 300 nm.

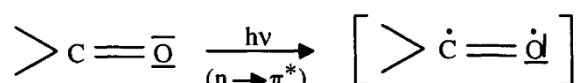


Abbildung 3.6 Aktivierung einer Carbonylverbindung durch UV-Licht (Quelle: Wöhrle *et al.* 1998)

Durch die Aktivierung der Carbonylgruppe mit UV-Licht bildet sich ein reaktives Diradikal, welches weiterreagieren kann.

Die photolytische Entfärbung von Lignin wurde 2016 von Wang *et al.* untersucht. Alkalisches Kiefernholz-Lignin (2 g) wurde von ihnen in einem halben Liter Tetrahydrofuran gelöst und mit einer 200 W Kaltkathodenlampe bei einer Wellenlänge von 365 nm bestrahlt. Nach einer Bestrahlungsdauer von 200 h wurde das Abbauprodukt mit Hilfe von 2 L Petrolether ausgefällt, mit Wasser gewaschen und gefriergetrocknet. Die erste Beobachtung war, dass das anfänglich dunkelbraune Lignin nach der Behandlung eine hellgelbe Farbe hatte. Genauere Untersuchungen mit UV-VIS-Spektroskopie ergaben, dass das gebleichte Lignin niedrigere Absorptionswerte aufwies als der Ausgangsstoff. Via Infrarotspektroskopie konnte festgestellt werden, dass das gebleichte Produkt weniger aromatische Schwingungen auswies, während eine Verstärkung der Streckschwingung von Carbonylgruppen zu beobachten war. Diese Ergebnisse konnten via ¹³C-NMR bestätigt werden. Weitere Beobachtungen beinhalteten, dass der Gehalt an phenolischen Hydroxylgruppen und Methoxygruppen abnahm, währenddessen ein ansteigender Gehalt an Carboxylgruppen gemessen wurde.

²⁶ Vgl. Wöhrle *et al.* 1998

3.2.3 Chemische Aktinometrie

Für die Untersuchung der Kinetik photochemischer Reaktionen ist eine Kenntnis über die in das System eingetragene Strahlungsleistung zwingend notwendig. Zu deren Bestimmung werden sogenannte Aktinometer verwendet. Ein chemisches Aktinometer ist ein System, bei dem durch Bestrahlung mit elektromagnetischer Energie eine chemische Reaktion induziert wird. Die Besonderheit hierbei ist, dass die Quantenausbeute dieser Reaktion bekannt sein muss. Die Quantenausbeute sagt aus, wie viele Moleküle des Ausgangsstoffes durch die Absorption eines einzelnen Lichtquants oder Photons zur chemischen Reaktion gebracht werden. Durch die Messung der Reaktionsrate kann auf die absorbierte Menge an Photonen pro Zeit geschlossen werden. Es gibt eine Reihe unterschiedlicher Systeme, mit denen die Strahlungsleistung bestimmt werden kann. Darunter befinden sich unter anderem folgende Aktinometer: Kalium-Ferrioxalat, Kaliumperoxodisulfat/tert.-Butanol, Uridin und Iodid/Iodat.²⁷ Im Folgenden sollen das Wasserstoffperoxid- und das Ferrioxalat-Aktinometer vorgestellt werden. Zuletzt genanntes wird auch in dieser Arbeit verwendet.²⁸

Goldstein *et al.* stellten 2007 ihre Ergebnisse zum Einsatz von Wasserstoffperoxid zusammen mit Methanol als polychromatisches UV-Aktinometer vor. Der generelle Mechanismus basiert darauf, dass Wasserstoffperoxid durch Bestrahlung mit UV-Licht photolytisch in Hydroxylradikale gespalten wird. Diese reagieren in Anwesenheit von Sauerstoff mit dem Methanol und bilden Hydroxymethylperoxylradikale, welche dann wieder in Formaldehyd und Hydroperoxylradikale zerfallen. Alle Reaktionen finden dabei in einem phosphatgepufferten System statt. Da die Entstehung des Formaldehyds in einem direkt linearen Verhältnis zur Entstehung von Hydroxylradikalen steht, kann die photolytische Spaltung des Wasserstoffperoxids durch Quantifizierung des gebildeten Formaldehyds ausgewertet werden. Bevor der Gehalt des Formaldehyds durch die Methode nach Nash bestimmt werden kann, muss der Überschuss an Peroxid durch das Enzym Katalase zerstört werden. Die Reaktion des Nash-Reagenzes

²⁷ Vgl. Goldstein *et al.* 2007

²⁸ Vgl. Kuhn *et al.* 2004

mit Formaldehyd ist in Abbildung 3.7 dargestellt.

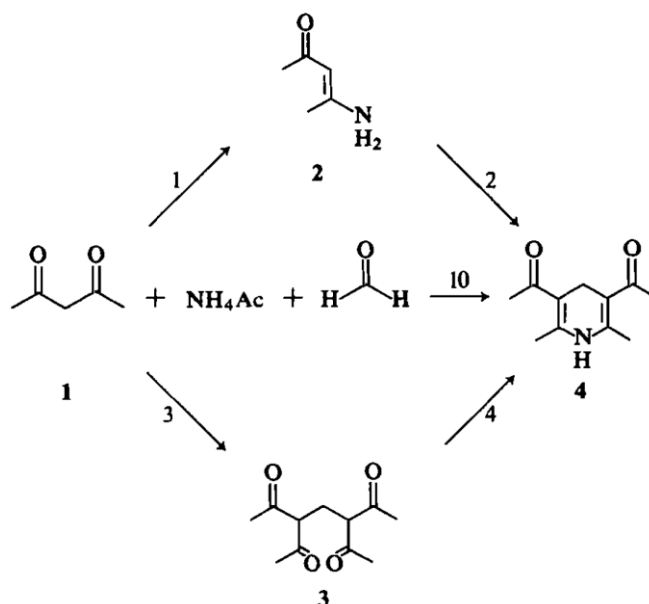


Abbildung 3.7 Reaktionsgleichungen der Nash-Reaktion (Quelle: Compton & Purdy 1980)

Zusammen mit dem Nash-Reagenz, das aus einer Lösung aus 2,4-Pentadion und konzentriertem Ammoniumacetat besteht, reagiert das Formaldehyd zum 3,5-Diacetyl-1,4-dihydrotoluidin. Die entstandene Verbindung kann mit hoher Empfindlichkeit photometrisch bei einer Wellenlänge von 412 nm quantifiziert werden.

Das Kalium-Ferrioxalat-Aktinometer, welches auch als Hatchard/Parker-Aktinometer²⁹ bekannt ist, wurde in dieser Arbeit zur Charakterisierung des Photoreaktors genutzt. Das grundlegende Prinzip ist die Bildung und Quantifizierung von zweiwertigen Eisenionen. Abbildung 3.8 zeigt die Reaktion, die bei der Bestrahlung abläuft.

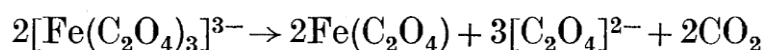


Abbildung 3.8 Reaktionsgleichung der Ferrioxalat-Aktinometrie (Quelle: Hatchard/Parker 1953)

Eisen(III)oxalat wird durch Bestrahlung von Licht in einem Wellenlängenbereich von 250 nm-500 nm³⁰ (<490 nm³¹, 200-546 nm³²) zu Eisen(II)oxalat reduziert.

²⁹ Hatchard & Parker 1956

³⁰ Vgl. Kuhn *et al.* 2004

³¹ Vgl. Parker 1953

³² Vgl. Demas *et al.* 1981

Da Eisen(II)oxalat in neutralem Medium eine geringe Löslichkeit hat und ausfallen würde, muss das ganze System im Sauren arbeiten (0,1 N Schwefelsäure). Um den Leistungseintrag durch die Lichtquelle in das System auszuwerten, wird die Bildungsrate von Eisen(II)oxalat untersucht. Hierfür werden in regelmäßigen Zeitabständen Proben der bestrahlten Lösung entnommen und mit einem Puffer aus Schwefelsäure und Acetat versetzt ($pH=3,5$). Für die photometrische Quantifizierung der Eisen(II)ionen wird dem gepufferten Photolysat eine Phenanthrolin-Lösung hinzugegeben. Der sich mit den Eisen(II)ionen bildende Komplex ist in Abbildung 3.9 dargestellt.

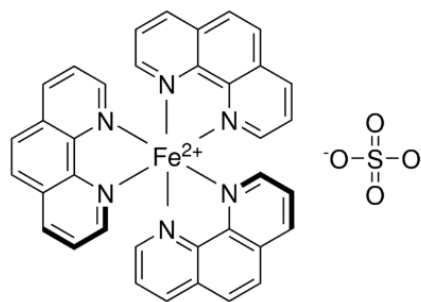


Abbildung 3.9 Strukturformel des Ferroin-Komplexes (Quelle: sigmalaldrich.com)

Eine empfindliche Detektion des Ferroin-Komplexes erfolgt bei einer Wellenlänge von 510 nm. Da die Quantenausbeute für die Bildung der Eisen(II)ionen bekannt ist, kann bei Auftragung der Konzentration dieser gegen die Zeit aus der Steigung des linearen Teils die absorbierte Menge an Photonen pro Zeiteinheit und somit bei gegebener Wellenlänge die in das System eingetragene Leistung berechnet werden.

4 Experimenteller Teil

4.1 Geräte, Chemikalien und Materialien

Alle in dieser vorliegenden wissenschaftlichen Arbeit verwendeten Geräte, Chemikalien und Materialien, die für eine Reproduzierbarkeit notwendig sind, werden im Folgenden tabellarisch aufgeführt. Übliches Equipment wie z.B. Rührer, Thermometer und Waagen bzw. demineralisiertes Wasser wird nicht in der Auflistung berücksichtigt.

4.1.1 Geräte

Tabelle 4.1: Auflistung der verwendeten Geräte sowie deren Software

Geräteart	Hersteller	Modell	Software
ATR-IR	Bruker	Vertex 70	OPUS 7.5
		Platinum ATR Diamond	
GPC	PSS Polymer Standards Service	SECurity GPC System	Win GPC Unichrom Build 2830
Titration	Particle Metrix	Stabino PMX 400	Stabino Control 2.00.25.02
TOC	Shimadzu	TOC-L CSH FA, E200 mit ASI-L FA 9, 40 E	TOC Control-L
UV-Lampe	UV-Technik	UVX 60	-
UV-VIS	Perkin Elmer	Lambda 19	ascanis Lambda SPX/P
	Hach Lange	DR 6000	-
	Hellma	Kalibrierstandard-Satz Typ 666.000	-
XRD	Bruker	D2 PHASER	Diffraction.EVA 2015 Diffraction.TOPAS 5

4.1.2 Chemikalien

Tabelle 4.2: Auflistung der verwendeten Chemikalien mit Gehaltsangabe

Reagenz	Hersteller	Produktklasse	Gehalt
1,3-Butandiol	Sigma-Aldrich	ReagentPlus	99,5 %
Diphenylmethanol	Alfa Aesar	-	99 %
Eisen(III)chlorid Hexahydrat	VWR	AnalaR NORMAPUR	99,0-102,0 %
Essigsäureanhydrid	Carl Roth	Zur Synthese	>99 %
1,2-Ethandiol	VWR	AnalaR NORMAPUR	>99 %
D-Glucose	VWR	GPR RECTAPUR	-
Glycerin	Sigma-Aldrich	For molecular biology	>99 %
Imidazol	Merck	Zur Synthese	>99 %
Kaliumhydrogenphthalat	Merck	Zur Analyse	>99,5 %
Kaliumoxalat Monohydrat	VWR	AnalaR NORMAPUR	99,5-101,0 %
Natriumacetat	Merck	EMSURE zur Analyse	>99,0 %
Natriumhydrogensulfat Monohydrat	Merck	Zur Analyse	>99 %
Natriumhydroxid	Merck	EMSURE zur Analyse	>99 %
Phenanthroliniumchlorid Monohydrat	Merck	Reag. Ph. Eur.	>99,5 %
Phenylmethanol	Alfa Aesar	-	99 %
pH-Puffer	Mettler Toledo	<i>pH 4,01</i>	-
		<i>pH 7,00</i>	
Pyridin	Carl Roth	Zur Synthese	>99 %
Saccharose	Diamant	Haushaltszucker	-
Schwarzlauge	ZPR	Mittellauge 30 %TS	-
Schwefelsäure	Fisher Scientific	Analytical reagent grade	>95 %
Tetrahydrofuran	VWR	HiPerSolv CHROMA-NORM	99,70 %
Titandioxid	Degussa	AEROXIDE P25	>99,5 %

4.1.3 Verbrauchsmaterialien

Tabelle 4.3: Auflistung der verwendeten Verbrauchsmaterialien mit wichtigen technischen Daten

Gegenstand	Hersteller	Typ	Technische Daten
Mikrofilter	VWR	28145-495	0,2 μm Porengröße
Rundfilter	Carl Roth	111A-110	12-15 μm Partikelretention
	Sartorius	18406-100	0,45 μm Porengröße

4.2 Durchführung

4.2.1 Isolation des Kraft-Lignins

4.2.1.1 Vorbereitung der Schwarzlauge

Zur Isolation des Ausgangsstoffes Kraft-Lignin wurde eine Prozedur, angelehnt an frühere, eigene Untersuchungen, verwendet. Schwarzlauge mit einer Trockensubstanz von 30 % wurde zur Entfernung grober Feststoffe zunächst bei einer Maschenweite von 1 mm gesiebt. Das Filtrat wurde anschließend bei 4.500 rpm für 15 min zentrifugiert (Hettich Rotina 420) und der Überstand verworfen. Die von Schwebstoffen befreite Schwarzlauge wurde im einem abschließenden Schritt bei einer Partikelretention von 12-15 µm vakuumfiltriert (KNF LABOPORT N 842.3 FT.18).

4.2.1.2 Acide Lignin Präzipitation

Etwa 2.000 g der vorbereiteten Schwarzlauge wurden in ein 5.000 mL fassendes Becherglas eingewogen. Unter Rühren mit einer mechanischen Rührereinrichtung, ausgestattet mit einem Rührblatt aus Teflon, wurde Schwefelsäure 25 % bis zu einem pH-Wert von 2 hinzutropft (650 mL). Das Hinzutropfen erfolgte langsam, um einer starken Schaumbildung entgegen zu wirken. Die Messung des pH-Wertes erfolgte mit einem täglich kalibrierten pH-Meter (WTW pH 3110, Zweipunktkalibration). Nach einer Rührzeit von 1 h wurde die Suspension bei 3.000 rpm (Rotina 420) 15 min zentrifugiert und der Überstand dekantiert. Das Waschen des Lignins wurde wie folgt durchgeführt: Verworfenes Volumen an Überstand wurde mit destilliertem Wasser ersetzt, der Bodensatz resuspendiert und erneut zentrifugiert. Diese Prozedur wurde dreimal wiederholt. Das gefällte und gewaschene Lignin wurde im Anschluss 48 h gefriergetrocknet (Christ Alpha 2-4 LD plus) und im letzten Schritt auf eine Partikelgröße kleiner als 500 µm gemörsert (Retch 500 µm Analysensieb).

4.2.2 Bestimmung des Hydroxylgehaltes

4.2.2.1 Test auf Ausreißer nach Nalimov

Soweit die Probenmenge es zuließ, wurden alle Messungen bezüglich der Bestimmung des Hydroxylgehaltes in sechsfacher Bestimmung durchgeführt. Zur Untersuchung auf statistische Ausreißer wurde der Test nach Nalimov benutzt. Wenn ein Messwert als signifikanter oder hochsignifikanter Ausreißer identifiziert wurde, wurde dieser aus der Auswertung herausgenommen und der Mittelwert sowie die Standardabweichung der Messwerte erneut berechnet. Im Anhang kann eine Beispielrechnung zum Test auf Ausreißer nach Nalimov nachgelesen werden.

4.2.2.2 Maßlösung für acidimetrische Titration

Für die Bestimmung des Hydroxylgehaltes wurde eine 0,2 *N* Natronlauge benötigt. Die Bestimmung des Titors erfolgte acidimetrisch und wurde mit einem automatischen Titrationsgerät durchgeführt. Hierfür wurden etwa 600 *mg* Kaliumhydrogenphthalat, welches zuvor bei 105 °C getrocknet wurde,³³ auf einer Analysenwaage eingewogen und mit 7,5 *mL* destilliertem Wasser aufgelöst. Die aufgelöste Urtitersubstanz wurde in den Titrationsbecher überführt und es wurde mit weiteren 7,5 *mL* Wasser nachgespült. Zur Zeitersparnis wurde für die Titration die Option des Vordosierens gewählt. Bis zu einem pH-Wert von 5,5 wurde die Natronlauge in Inkrementen von 500 μL zu der Lösung des Urtiters dosiert. Zwecks Genauigkeit wurde nach Erreichen eines pH-Wertes von 5,5 das dynamische Inkrement auf 10-50 μL reduziert und bis zum Endpunkt von $\text{pH}=7$ weitertitriert. Das integrierte pH-Meter des Titrationsgerätes wurde ebenfalls täglich kalibriert (Zweipunktkalibration).

4.2.2.3 Zeitabhängige Acetylierung

Die Bestimmung des Hydroxylgehaltes erfolgte angelehnt an die ISO 14900:2001 (E). Diese sieht eine Acetylierung der Proben unter Rückfluss vor. Durch eine begrenzte Anzahl an Rückflussapparaturen ist die Menge an untersuchbaren Proben pro Zeit stark eingeschränkt. Zwecks größeren Proben-

³³ Vgl. Metrohm

durchsatzes wurde daher, inspiriert durch Clauss *et al.*³⁴ und Baumberger *et al.*³⁵, eine Acetylierung bei Raumtemperatur untersucht.

Zur Bestimmung der für eine vollständige Acetylierung bei Raumtemperatur nötige Reaktionszeit wurden die Gehalte an Hydroxylgruppen von Saccharose und dem isolierten Kraft-Lignin bestimmt. Obwohl eine Acidität oder Basizität der zu untersuchenden Proben einen Einfluss auf das Messergebnis haben kann,³⁶ wurde auf die in der ISO 14900:2001 (E) vorgeschlagene Kompensation der Acidität/Basizität verzichtet. Für die Acetylierung wurden etwa 15 mg Saccharose bzw. 25 mg des Kraft-Lignins in ein 1,5 mL fassendes Zentrifugenröhrchen eingewogen. In das Röhrchen wurden anschließend 850 µL des Acetylierungsreagenzes hinzu pipettiert. Das Reagenz wurde zuvor gemäß der Norm frisch angesetzt. Mit Hilfe eines Überkopf-Schüttlers wurden die gefüllten Röhrchen für 24 h, 48 h bzw. 72 h geschüttelt. Die Bestimmung des Hydroxylgehaltes erfolgte durch automatisierte Titration. Für die Titration wurde der Inhalt der Röhrchen quantitativ in den Titrationsbecher überführt und mit 15 mL destilliertem Wasser aufgefüllt. Ähnlich wie für die Bestimmung des Titors wurde die Option des Vordosierens gewählt. Das Vordosieren erfolgte ebenfalls mit Inkrementen von 500 µL allerdings bis zu einem pH-Wert von 6,7. Bis zu einem Endpunkt von $pH=9,7$, der dem pK_s -Wert des in der Norm vorgeschlagenen Indikators Phenolphthalein entspricht, wurde mit einem dynamischen Inkrement von 10-50 µL weiter titriert. Eine Beispielrechnung für den Hydroxylgehalt kann im Anhang nachgeschlagen werden.

4.2.2.4 Genauigkeit der Bestimmung bei Raumtemperatur

Um die Genauigkeit der Bestimmung des Hydroxylgehaltes bei Raumtemperatur und eventuelle systematische Abweichungen zu untersuchen, wurden zusätzlich weitere Polyole mit bekannten Hydroxylgehalten untersucht. Zu den ausgewählten Polyolen gehörten: Saccharose, D-Glucose, Glycerin, Butandiol, Ethandiol, Phenylmethanol und Diphenylmethanol. Die Acetylierungsdauer betrug basierend auf den Ergebnissen der zeitlichen Untersuchungen 48 h. Für

³⁴ Clauss *et al.* 2015

³⁵ Baumberger *et al.* 2007

³⁶ Vgl. Cateto *et al.* 2008

die ersten fünf Proben wurde eine Einwaage von etwa 15 *mg* und für die beiden letztgenannten Proben eine Einwaage von etwa 25 *mg* gewählt.

4.2.2.5 Hydroxylgehaltsbestimmung umgesetzter Lignine

Die Bestimmung der Hydroxylgehalte der photokatalytisch umgesetzten Lignine erfolgte basierend auf den Ergebnissen der zeitlichen Untersuchungen nach einer Acetylierungsdauer von 72 *h*. Die untersuchte Probenmenge pro Ansatz betrug etwa 25 *mg*.

4.2.3 Photokatalytische Umsetzung

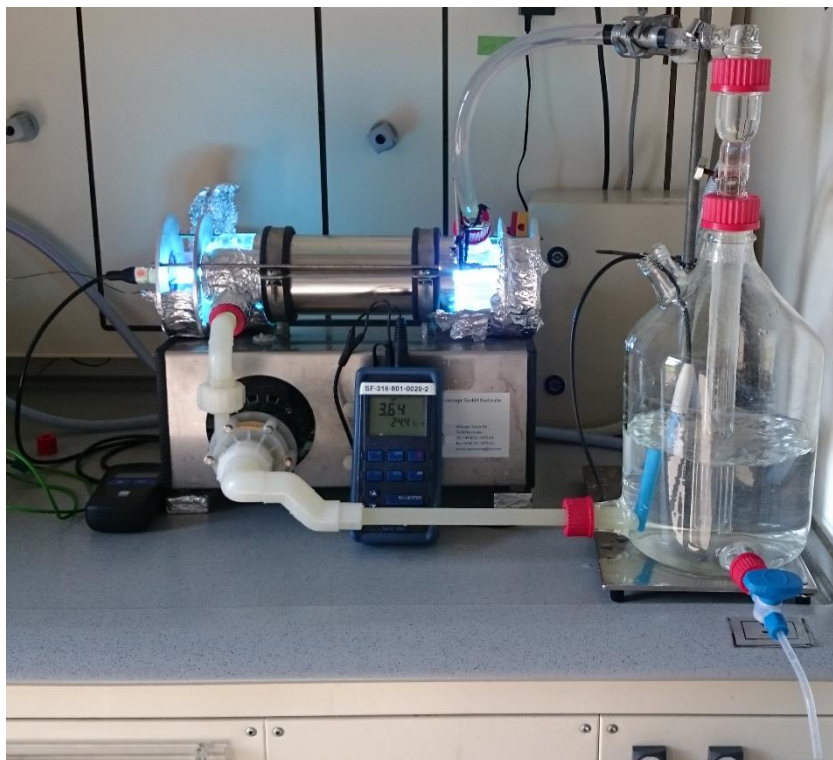


Abbildung 4.1 Experimenteller Aufbau

Abbildung 4.1 zeigt den verwendeten Versuchsaufbau. Der dargestellte Annularreaktor besteht aus einem 5 *L* fassenden Vorratsgefäß, von dessen Boden ein Rohr zu einer Pumpe führt. Die Pumpe (Sondermann RM Baugruppe 1 5/35) fördert das Reaktionsmedium, welches vom Boden des Vorratsgefäßes entnommen wird, durch einen aus Quarzglas bestehenden Annulus. Im tangential angeströmten Annulus befindet sich eine Amalgamlampe (UV-Technik UVX 60), die UV-Strahlung in das System sendet. Das bestrahlte Medium verlässt den Annulus am anderen Ende und wird über einen Kühlfinger zurück in das Vorratsgefäß gepumpt. Am Boden befindet sich zusätzlich ein Ablass, über den Proben entnommen werden können.

Vor jeder Messreihe wurde der Reaktor mehrfach mit destilliertem Wasser gespült. Anschließend wurde der Reaktor mit einer alkalischen Lösung des Lignins mit bzw. ohne Titandioxid P25 von Degussa als Photokatalysator beladen. Tabelle 4.4 zeigt die Einwaagen für die unterschiedlichen Messreihen.

Tabelle 4.4 Einwaagen der unterschiedlichen Messreihen

Messreihe	Destilliertes Wasser	Natriumhydroxid		Kraft-Lignin		Titandioxid P25	
	[g]	[g]	[mol L ⁻¹]	[g]	[g L ⁻¹]	[g]	[g L ⁻¹]
PK_01	5.000	20,1312	0,1007	25,0003	5,000	2,5060	0,5012
PK_02	5.000	20,1133	0,1006	25,0090	5,002	0,0000	0,0000
PK_03	5.002	20,0872	0,1004	25,0075	5,000	1,2534	0,2506
PK_04	5.000	20,0330	0,1002	25,0029	5,001	0,000	0,0000
PK_05	5.000	20,1633	0,1008	25,0269	5,005	1,2532	0,2506
PK_06	5.000	20,1477	0,1007	24,9955	4,999	2,5081	0,5016

Begründet auf Vorversuche, die keine großen Veränderungen des Hydroxylgehaltes bei einer Bestrahlungsdauer von bis zu 8 h zeigten, wurde angelehnt an Wang *et al.*³⁷ eine Bestrahlungsdauer von bis zu 7 Tagen gewählt. Während der Bestrahlung diente ein pH-Meter zur Überwachung des pH-Wertes und der Temperatur. Die Temperatur wurde mit Hilfe einer Frischwasserkühlung auf Raumtemperatur gehalten und das entnommene Probenvolumen betrug 300 mL pro Entnahme.

4.2.4 Gehalt organisch gebundenen Kohlenstoffes

Nach beendeter Bestrahlung wurden jeweils 2,5 mL des Photolysats in einen 50 mL fassenden Messkolben überführt, mit 0,1 N Natronlauge aufgefüllt und mit einem TOC-Analysator vermessen. Der verwendete TOC-L von Shimadzu arbeitet nach dem Prinzip der katalytischen Oxidation. Abbildung 4.2 zeigt das genaue Bestimmungsprinzip.

³⁷ Wang *et al.* 2016

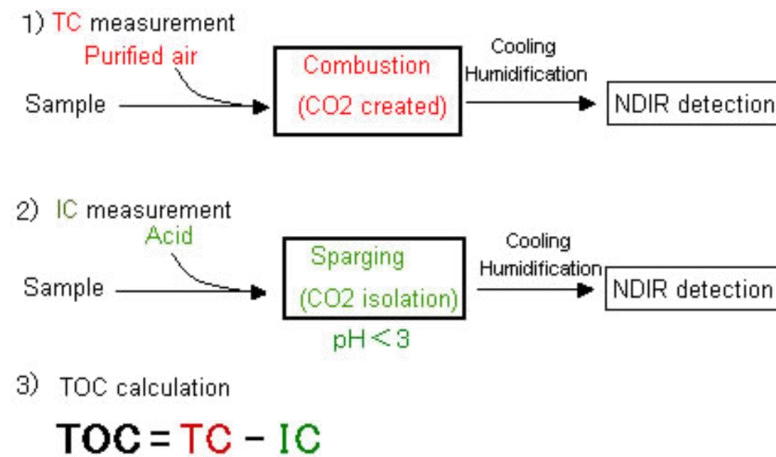


Abbildung 4.2 Bestimmungsprinzip der TOC-Analyse (Quelle: shimadzu.com)

Die Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffes ist eine Differentialmethode. Mit Hilfe synthetischer Luft wird die zu untersuchende Probe in einem Ofen bei 680 °C katalytisch oxidiert. Das dabei entstehende Kohlenstoffdioxid wird IR-spektroskopisch quantifiziert und beschreibt den Gesamtkohlenstoffgehalt. In einer separaten Messung wird der anorganische Kohlenstoff bestimmt. Hierzu wird die Probe angesäuert, sodass der anorganische Kohlenstoff in Form von Kohlenstoffdioxid ausgetrieben wird. Der organisch gebundene Kohlenstoff berechnet sich aus der Differenz zwischen dem Gesamtkohlenstoffgehalt und dem Gehalt an anorganischem Kohlenstoff.

4.2.5 Isolation des Photolysats

Zur Isolation des photokatalytisch umgesetzten Lignins wurde dieses ähnlich der Isolation des Ausgangsstoffes *acide* ausgefällt. Anders als oftmals in der Literatur beschrieben erfolgte die Präzipitation nicht bei einem pH-Wert von 2, die die größte Ausbeute liefert,³⁸ sondern bei einem pH-Wert von 1, da Vorversuche gezeigt haben, dass ein pH-Wert von 2 nicht zu einer Ausfällung des Photolysats führt.

Die entnommenen Proben wurden zur Abtrennung des Katalysators zunächst für 5 min bei 4.500 rpm zentrifugiert. Der Überstand wurde anschließend bei einer Partikelretention von 0,45 µm vakuumfiltriert und mit Schwefelsäure 25 % auf einen pH-Wert von 1 eingestellt. Die Suspension wurde 1 h gerührt und schließlich 1 h bei 4.500 rpm zentrifugiert. Der Überstand wurde für spätere Analysen eingefroren, indessen wurde der Bodensatz 48 h gefriergetrocknet.

³⁸ Vgl. Toledano *et al.* 2009

4.2.6 Gel-Permeations-Chromatographie

Für die Bestimmung der Molmassenverteilung des bestrahlten Lignins wurde eine Lösung von Lignin in Tetrahydrofuran angefertigt (2 mL , $0,16\text{--}0,20\%$)³⁹. Um ungelöste Partikel zu entfernen, welche die analytische Trennsäule beschädigen könnten, wurde die Lösung vor der Injektion in die Probenschleife über einen $0,2\text{ }\mu\text{m}$ -Mikrofilter filtriert. Die Detektion erfolgte bei einer Wellenlänge von 280 nm .⁴⁰ In Tabelle 4.5 sind die genauen Messbedingungen aufgelistet. Eine Auswertung der Molmassenverteilung erfolgte gegen eine Kalibration mit Polystyren-Standard.

Tabelle 4.5 Messbedingungen der Gel-Permeations-Chromatographie

Komponente	Bezeichnung	Betriebsparameter/technische Daten
Eluent	THF p.a.	HPLC-Grade
Pumpe	Agilent 1100 Series	Flussrate: $1,000\text{ mL min}^{-1}$
Injektor	Rheodyne 7725i Probenschleife	Injektionsvolumen: $100\text{ }\mu\text{L}$
Säulenofen	Agilent 1100 Series	Temperatur: $35\text{ }^{\circ}\text{C}$
Säulen	1x PSS SDV $8 * 50\text{ mm}$ Vorsäule	-
	2x PSS SDV $8 * 300\text{ mm}$ Linear M 5μ	Partikelgröße: $5\text{ }\mu\text{m}$ Molmassenbereich: $50\text{--}10.000.000\text{ g mol}^{-1}$
Detektor	Agilent 1100 Series VWD	Wellenlänge: 280 nm
Kalibrierung	PSS ReadyCal-Kit Polystyren	Kalibrierbereich: $376\text{--}2.570.000\text{ g mol}^{-1}$

³⁹ Vgl. Waters.com

⁴⁰ Vgl. Baumberger *et al.* 2007

4.2.7 UV-VIS-Spektroskopie

Für die Aufnahme der UV-VIS-Spektren wurden etwa 5 *mg* der isolierten Photolysate in 100 *mL* 0,1 *N* Natronlauge aufgelöst und in einem Wellenlängenbereich von 190-800 *nm* in 10 *mm* Quarzküvetten vermessen.⁴¹ Zuvor wurde eine ordnungsgemäße Funktion des Photometers mit einem Kalibrierstandard sichergestellt. Tabelle 4.6 und Tabelle 4.7 zeigen die Ergebnisse dieser Überprüfung.

Tabelle 4.6 Wellenlängengenauigkeit des verwendeten Photometers

Soll-Wellenlänge [<i>nm</i>]	360,90	453,65	536,45	637,70
Ist-Wellenlänge [<i>nm</i>]	361,0	453,0	536,0	638,0

Tabelle 4.7 Absorptionsgenauigkeit des verwendeten Photometers (Soll-Werte in Klammern)

Wellenlänge [<i>nm</i>]	440	465	546,1	590	635
Absorption Filter 2 [-]	0,289 (0,2889)	0,254 (0,2537)	0,250 (0,2504)	0,265 (0,2652)	0,264 (0,2647)
Absorption Filter 3 [-]	0,516 (0,5159)	0,483 (0,4828)	0,501 (0,5014)	0,558 (0,5586)	0,558 (0,5584)
Absorption Filter 4 [-]	1,028 (1,0267)	0,956 (0,9558)	0,978 (0,9785)	1,032 (1,0327)	0,988 (0,9886)

4.2.8 ATR-Infrarotspektroskopie

Die Aufnahme von Infrarotspektren erfolgte mit einem Fourier-Transform-Infrarotspektrometer (Bruker Vertex 70), welches mit einem ATR-Modul (Bruker Platinum ATR Diamond) ausgestattet ist. Spektren wurden in einem Wellenzahlbereich von 4.000-400 cm^{-1} bei einer Auflösung von 4 cm^{-1} aufgenommen. Zur Rauschreduktion wurden pro Spektrum 96 Einzelmessungen gemittelt. Für eine bessere Vergleichbarkeit zwischen den einzelnen Spektren wurden alle min/max-normiert. Abbildung 4.3 zeigt beispielsweise ein IR-Spektrum eines isolierten Photolysats und das des Natriumhydrogensulfat Monohydrats. Zu erkennen ist, dass das Photolysat Natriumhydrogensulfat zu enthalten scheint, welches von der zur Lösung verwendeten Natronlauge und der zur Fällung

⁴¹ Vgl. Arzola *et al.* 2006

verwendeten Schwefelsäure stammt. Für die Auswertung der Spektren des reinen Lignins wurde deshalb das Spektrum des Natriumhydrogensulfat Monohydrat subtrahiert.

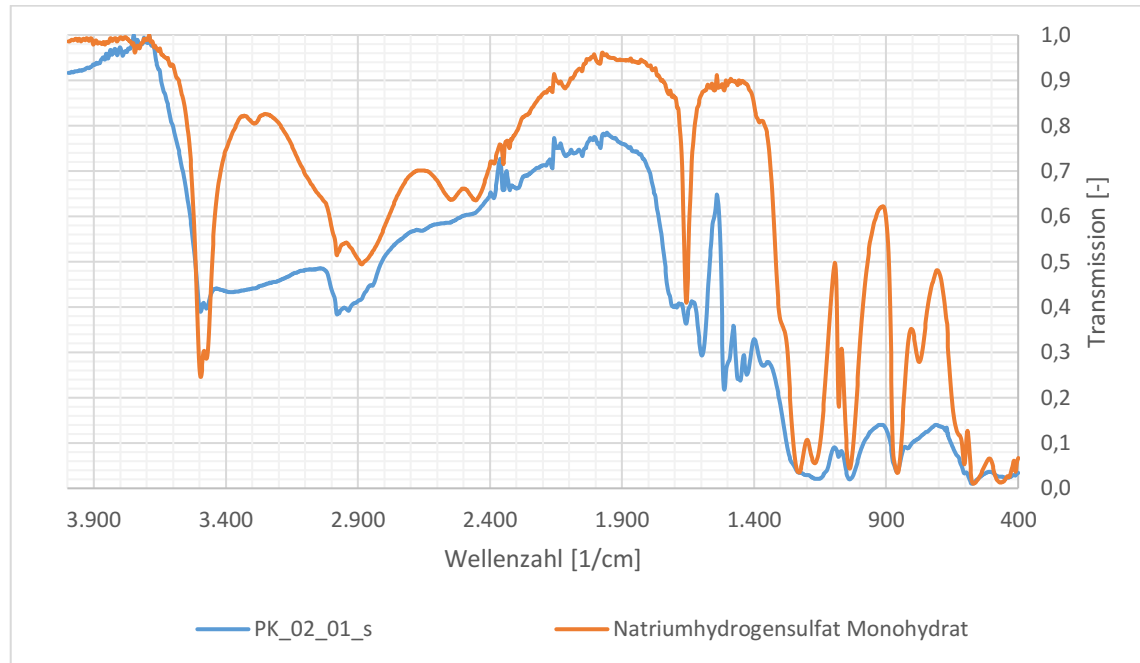


Abbildung 4.3 IR-Spektren der Probe PK_02_01_s und von Natriumhydrogensulfat Monohydrat

4.2.9 Röntgendiffraktometrie

Zur Charakterisierung des verwendeten Photokatalysators Titandioxid (Degussa P25) wurde dieser pulverdiffraktometrisch untersucht. In Tabelle 4.8 sind die eingestellten Geräteparameter aufgelistet.

Tabelle 4.8 Messmethode der Röntgendiffraktometrie

Parameter	Einstellung
Detektor	Lynxeye, 5,86002946944 ° Öffnungswinkel
Röhre	Cu-Anode, 1,54184 Å, 30 kV, 10 mA
Scan Typ, Modus	Coupled Two Theta/Theta, Continuous PSD fast
Rotation	0 rpm
2 Theta	10,002026596-65,002026596 °, $\Delta=0,010173662275$ °
Theta	5,001013298-32,501013298 °, $\Delta=0,005086831138$ °
Schritte	5.407
Zeit pro Schritt	0,500 s

4.2.10 Kalium-Ferrioxalat-Aktinometrie

Die aktinometrische Charakterisierung des verwendeten Annularreaktors erfolgte über eine Kalium-Ferrioxalat-Aktinometrie, die von Parker 1953 beschrieben wurde. Bevor die Strahlungsleistung des Systems bewertet werden konnte, musste die gesamte Apparatur vollständig vor Licht geschützt werden. Dies war notwendig, da die aktinometrische Bestimmung empfindlich auf Umgebungslicht reagiert, und wurde durch Verpacken der Apparatur in Aluminiumfolie erreicht. Des Weiteren waren alle verwendeten Kolben ebenfalls vor Licht zu schützen. Zur Quantifizierung des Gehaltes an Eisen(II)ionen in Form des Ferroin-Komplexes wurde eine Kalibrierung für einen Konzentrationsbereich von $0,04\text{--}8\text{ mg L}^{-1}$ erstellt. Der erwartete molare Extinktionskoeffizient liegt bei etwa $11100\text{ L cm}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ ⁴² ($11110\text{ L cm}^{-1}\text{ mol}^{-1}$)⁴³ für eine Wellenlänge von 510 nm . Basierend auf Erfahrungswerten wurde für die Aktinometer-Lösung eine Konzentration von 50 mmol L^{-1} gewählt. Tabelle 4.9 stellt die getätigten Einwaagen an Chemikalien dar.

Tabelle 4.9 Einwaagen für Aktinometer-Lösung

Eisen(III)chlorid Hexahydrat	Kaliumoxalat Monohydrat	Schwefelsäure 95 %	Destilliertes Wasser
54,24 g (54,068 g)	111,13 g (110,544 g)	pH=1,20 (12 mL)	4.000 g (4.000 g)

Die Phenanthrolin-Lösung zur Komplexbildung der Eisen(II)ionen wurde durch Auflösen von $0,50\text{ g}$ Phenanthroliniumchlorid Monohydrat in 100 mL destilliertem Wasser hergestellt, während der Schwefelsäure/Acetat-Puffer wie von Parker⁴⁴ beschrieben vorbereitet wurde.

Für die aktinometrische Bestimmung wurde der Reaktor mit der vorbereiteten Aktinometer-Lösung befüllt und die UV-Lampe außerhalb des Reaktors auf Betriebstemperatur gebracht. Nach Entnahme der Nullprobe ($\sim 3\text{ mL}$) wurde die Lampe im ausgeschalteten Zustand in den Annulus eingeführt, eingeschaltet und zeitgleich die Zeit aufgenommen. Im weiteren Verlauf von 12 min wurden weitere elf Proben entnommen und wie die Nullprobe lichtgeschützt aufbewahrt.

⁴² Vgl. Parker 1953

⁴³ Vgl. Demas *et al.* 1981

⁴⁴ Parker 1953

1 *mL* der Probenlösungen wurde jeweils in einen 100 *mL* fassenden Kolben, in den zuvor 5 *mL* der Phenanthrolin-Lösung und 5 *mL* der Pufferlösung gegeben wurde, hinein pipettiert. Die Kolben wurden mit destilliertem Wasser bis etwa 1 *cm* unterhalb der Eichmarkierung aufgefüllt und für 1 *h* stehen gelassen. Nach Ablauf dieser Zeit wurden die Kolben eingestellt und die Lösungen im Photometer bei einer Wellenlänge von 510 *nm* vermessen. Genaue Berechnungen zur aktinometrischen Bestimmung können im Anhang nachgelesen werden.

5 Ergebnisse

5.1 Röntgenbeugungsuntersuchung des Photokatalysators

Der eingesetzte Photokatalysator wurde wie oben beschrieben röntgendiffraktometrisch untersucht. Abbildung 5.1 zeigt das aufgenommene Röntgendiffraktogramm.

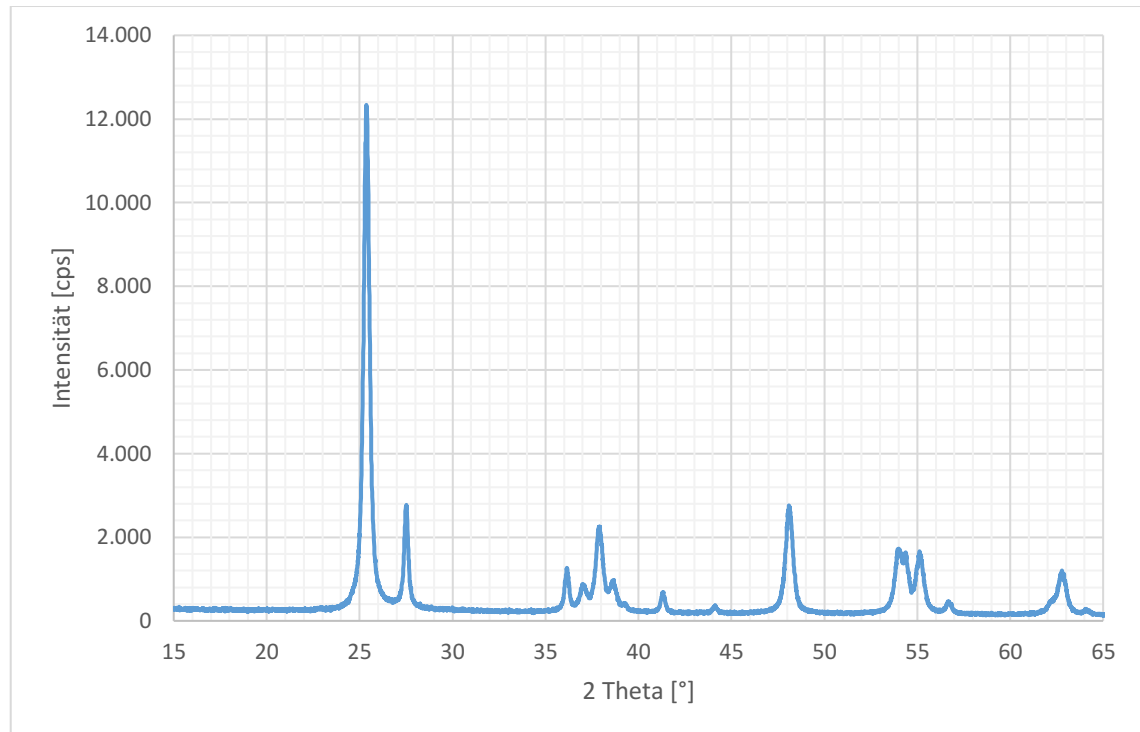


Abbildung 5.1 Röntgendiffraktogramm des Titandioxid P25

Die Auswertung der Kristallinität ergibt für das verwendete Titandioxid P25 einen kristallinen Anteil von 90,5 % und einen entsprechenden amorphen Anteil von 9,5 % (Bruker Diffrac.EVA). Da Titandioxid in den natürlichen Modifikationen Anatas, Rutil und Brookit vorkommt,⁴⁵ wurden diese mit Hilfe der Rietveld-Methode quantifiziert (Bruker Diffrac.TOPAS). Das vorliegende Titandioxid P25 setzt sich demnach aus 85,49 % Anatas, 14,30 % Rutil und 0,21 % Brookit zusammen. Mit dem amorphen Anteil ins Verhältnis gesetzt ergibt dies ein Gesamtverhältnis von 77,4: 12,9: 0,2: 9,5 (Anatas : Rutil : Brookit : amorpher Anteil).

⁴⁵ Vgl. Akpan & Hameed 2009

5.2 Aktinometrische Charakterisierung des Annularreaktors

Da die Strahlungsleistung der verwendeten UV-Lampe nicht über seine gesamte Lebensdauer konstant bleibt, wurde der Annularreaktor jeweils vor und nach dem gesamten Messprogramm (Vorversuche, PK_01-PK_06) aktinometrisch Charakterisiert. Abbildung 5.2 zeigt die beiden aktinometrischen Charakterisierungen des verwendeten Systems (blau dargestellt).

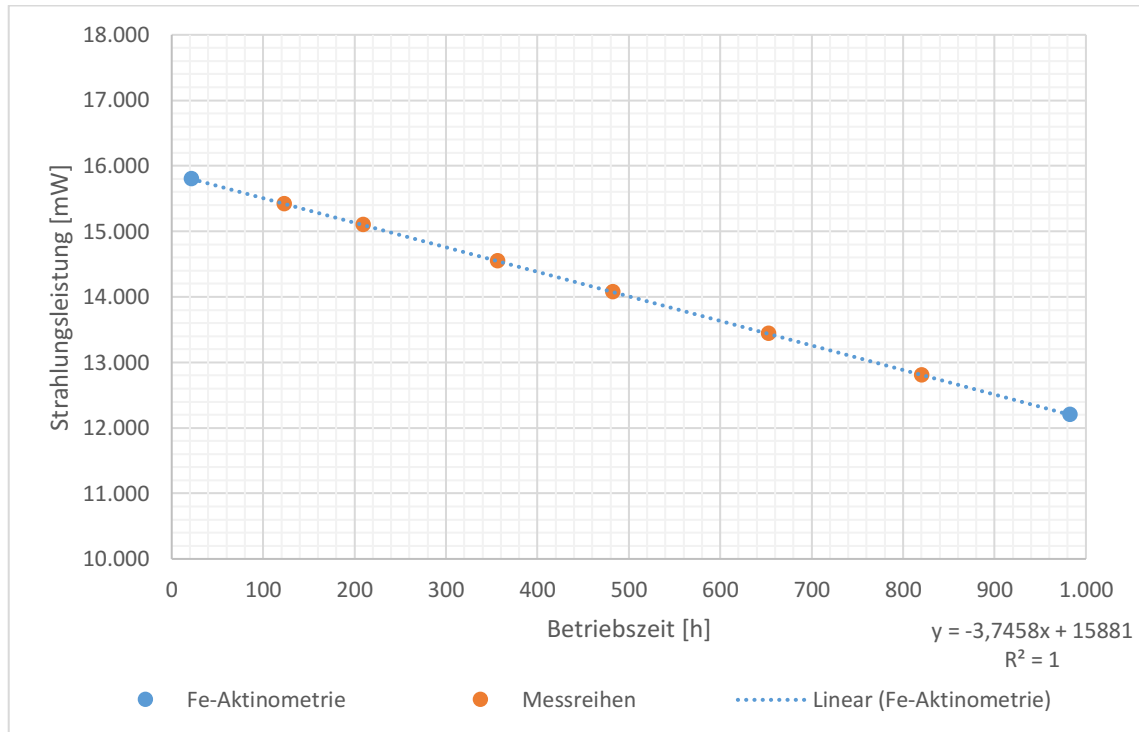


Abbildung 5.2 Aktinometrische Charakterisierung des Annularreaktors

Zur Abschätzung der tatsächlichen Strahlungsleistung zu Beginn jeder Messreihe wurde eine lineare Interpolation zwischen den beiden aktinometrischen Bestimmungen durchgeführt (15.800 mW und 12.200 mW). Tabelle 5.1 stellt die Strahlungsleistung für die jeweilige Messreihe dar (Abbildung 5.2 orange dargestellt).

Tabelle 5.1 Interpolierte Strahlungsleistung für die Messreihen

Messreihe	PK_01	PK_02	PK_03	PK_04	PK_05	PK_06
Leistung [mW]	15.420	15.096	14.545	14.073	13.435	12.807

5.3 Bestimmung des Hydroxylgehaltes

5.3.1 Zeitabhängige Acetylierung

Zur Ermittlung der benötigten Zeit für einen ausreichenden Acetylierungsgrad wurde die Zeit, die sich die Proben im Schüttler befand, variiert. Abbildung 5.3 zeigt die bestimmten Hydroxylgehalte für Saccharose und für das Kraft-Lignin bei unterschiedlichen Acetylierungszeiten.

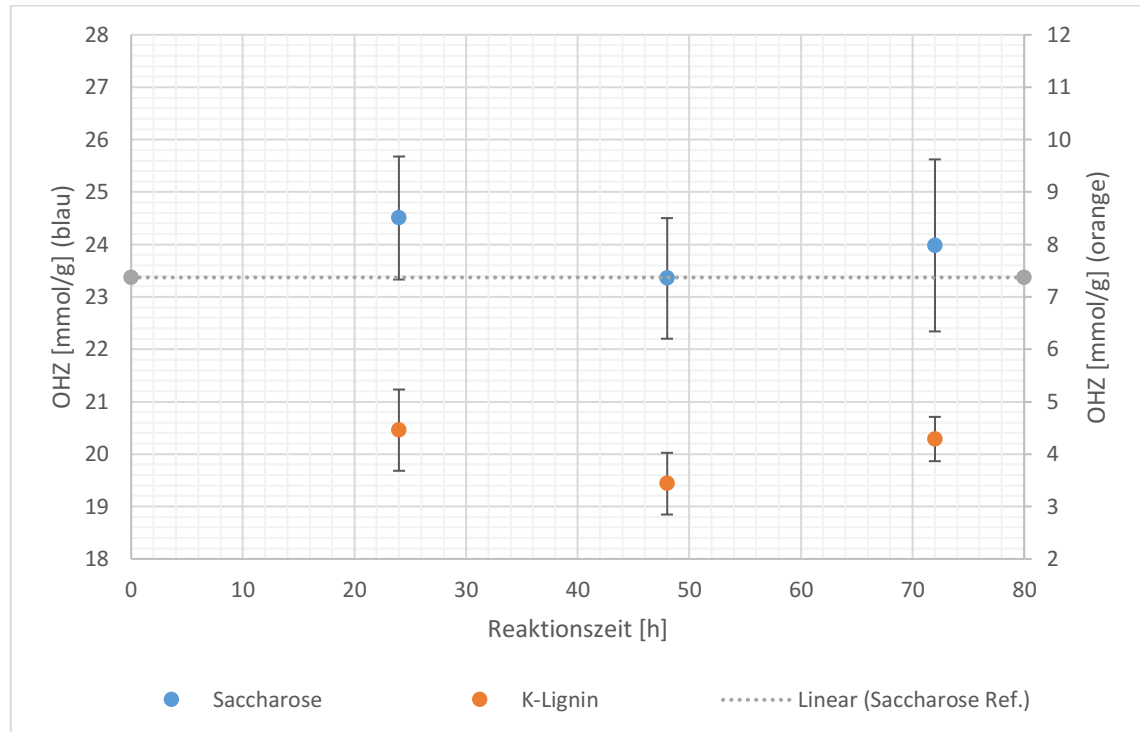


Abbildung 5.3 Ergebnisse der zeitabhängigen Acetylierung

Zu erkennen ist, dass die Bestimmung des Hydroxylgehaltes von Saccharose bei einer Reaktionsdauer von 48 h zu einer kleinen statistischen Schwankung bei einer geringen Abweichung zum theoretischen Wert führt. Beim Kraft-Lignin hingegen wird die kleinste statistische Schwankung nach einer Acetylierungsdauer von 72 h erreicht. In Tabelle 5.2 sind die bestimmten Mittelwerte mit ihren Standardabweichungen dargestellt.

Tabelle 5.2 Ergebnisse der zeitabhängigen Acetylierung

Reaktionszeit [h]	Mittelwert [mmol g^{-1}]	Standardabweichung [mmol g^{-1}]	Variationskoeffizient [%]	
24	24,505	1,173	4,8	Saccharose
48	23,352	1,150	4,9	
72	23,982	1,641	6,8	
24	4,457	0,775	17,4	Kraft-Lignin
48	3,436	0,589	17,1	
72	4,287	0,423	9,9	

5.3.2 Genauigkeit der Bestimmung bei Raumtemperatur

Um zu überprüfen, wie es sich mit der Genauigkeit der veränderten Methode verhält, wurden unterschiedliche Polyole mit bekannten Hydroxylgehalten zusätzlich untersucht. Abbildung 5.4 zeigt die Lage der bestimmten Hydroxylgehalte zur Winkelhalbierenden des Graphen. Zu erkennen ist, dass alle bestimmten Werte größer sind als die theoretisch berechneten Werte.

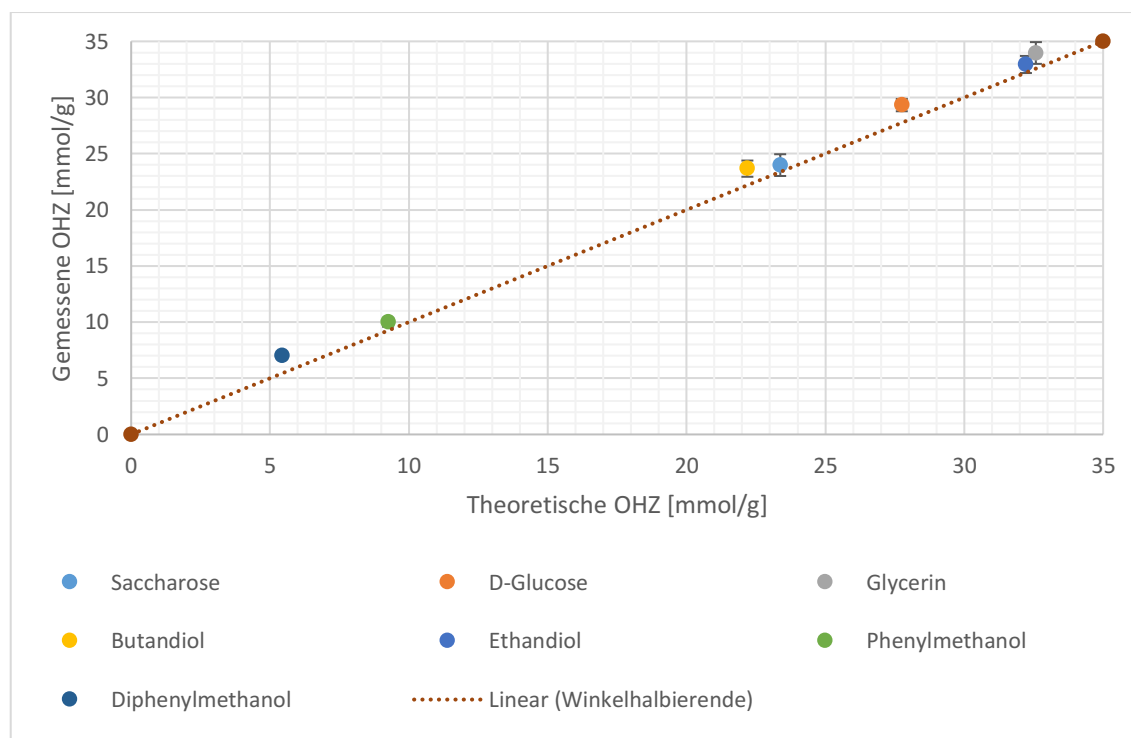


Abbildung 5.4 Hydroxylgehalte unterschiedlicher Polyole

Um die Linearität dieser Methode einschätzen zu können, wurde eine lineare Regression der bestimmten Hydroxylgehalte durchgeführt. Abbildung 5.5 zeigt den Graphen der linearen Regression zusammen mit den bestimmten Werten.

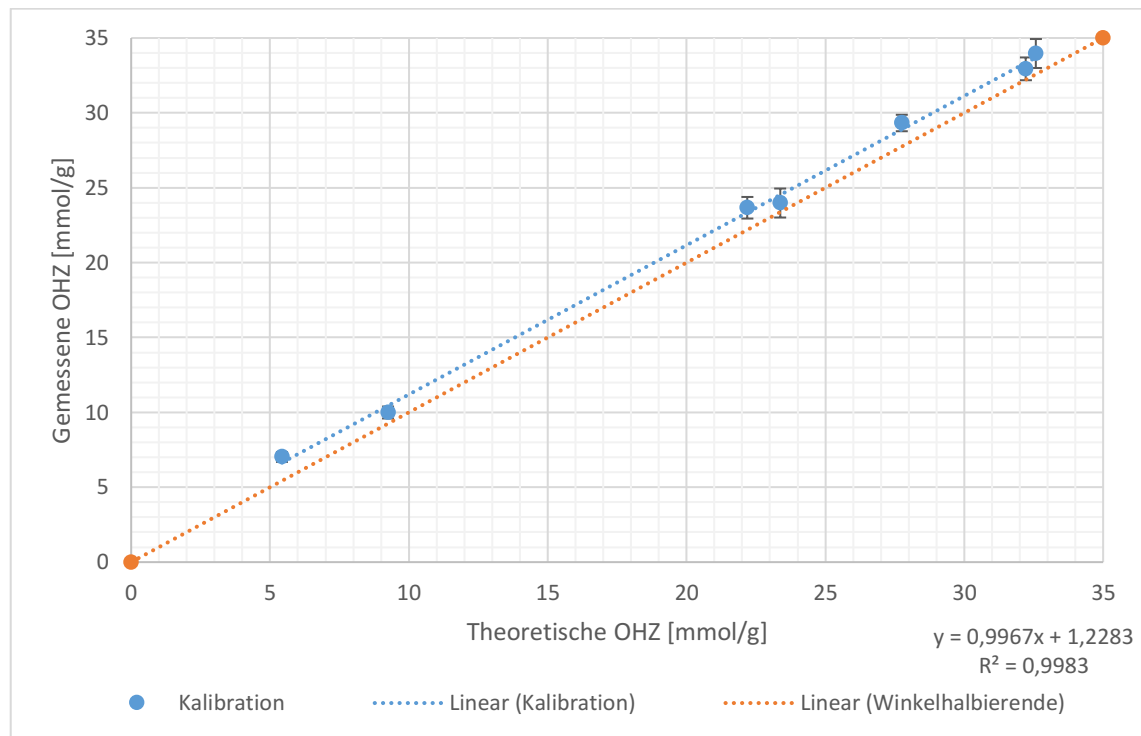


Abbildung 5.5 Hydroxylgehalt unterschiedlicher Polyole mit linearer Regression

Der Ausgleichsfunktion zu entnehmen ist, dass die Steigung der Geraden mit $m=0,9967$ nahe eins und das Bestimmtheitsmaß mit $R^2=0,9983$ ebenfalls nahe ein ist. Der Achsenabschnitt beträgt $b=1,2283$.

5.3.3 Hydroxylgehalt umgesetzter Lignine

Eine zusammenfassende Darstellung der bestimmten Hydroxylgehalte der umgesetzten Lignine ist in Abbildung 5.6 zu sehen. Datenreihen der gleichen Farbe indizieren den Einsatz der gleichen Katalysatorkonzentration. Zwecks Übersichtlichkeit wurde bei der Abbildung auf die Indikation von Fehlern verzichtet. Die Ergebnisse für die Hydroxylgehaltsbestimmung der einzelnen Messreihen einschließlich der Fehlerindikatoren sind im Anhang zu finden. Allen Messreihen gemeinsam ist, dass der Gehalt an Hydroxylgruppen mit fortschreitender UV-Bestrahlung abnimmt. Dabei scheint die eingesetzte Konzentration des Photokatalysators keinen Einfluss auf den Verlauf der Kurven zu nehmen.

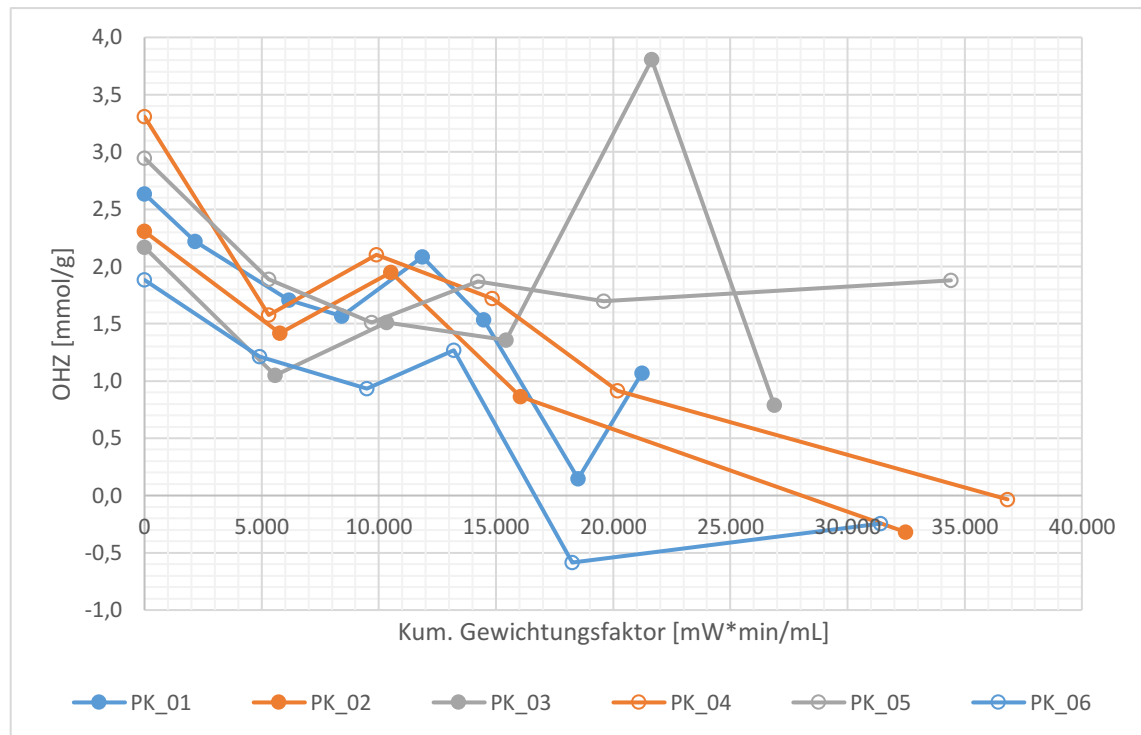


Abbildung 5.6 Hydroxylgehalte der einzelnen Messreihen

5.4 pH-Wert und Temperatur

Die während der Bestrahlung aufgezeichneten pH-Werte und Temperaturen sind in Abbildung 5.7 und Abbildung 5.8 dargestellt.

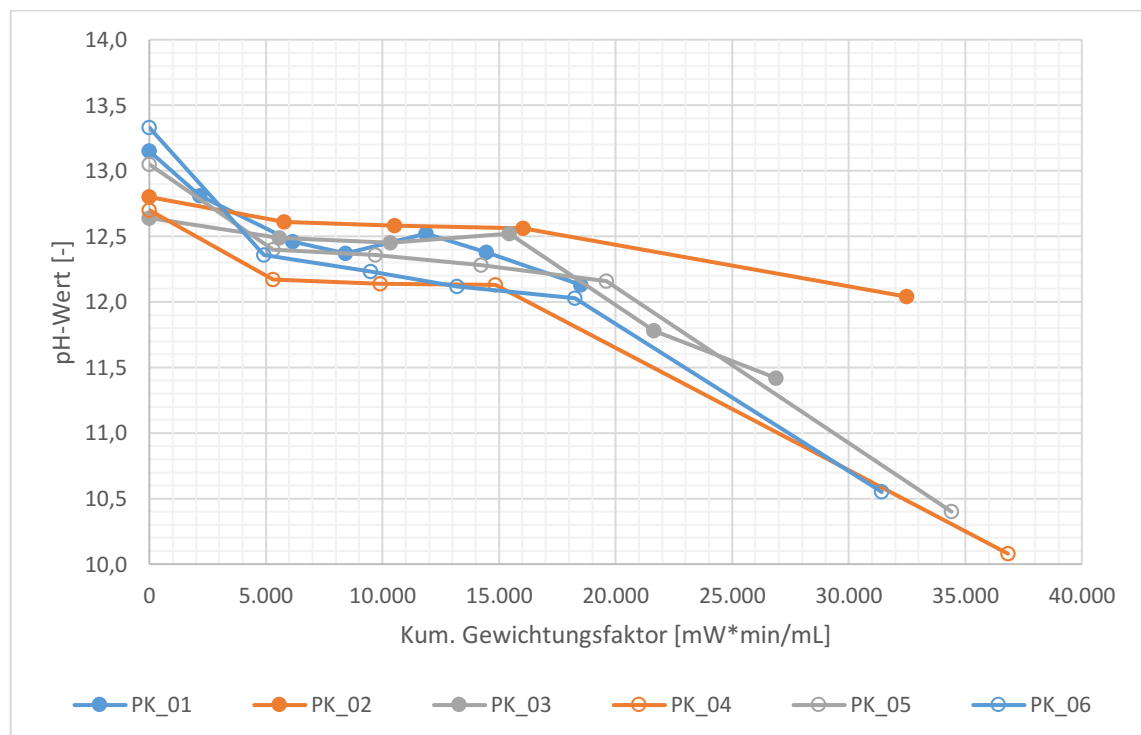


Abbildung 5.7 pH-Wert der Reaktionslösung während der Bestrahlung

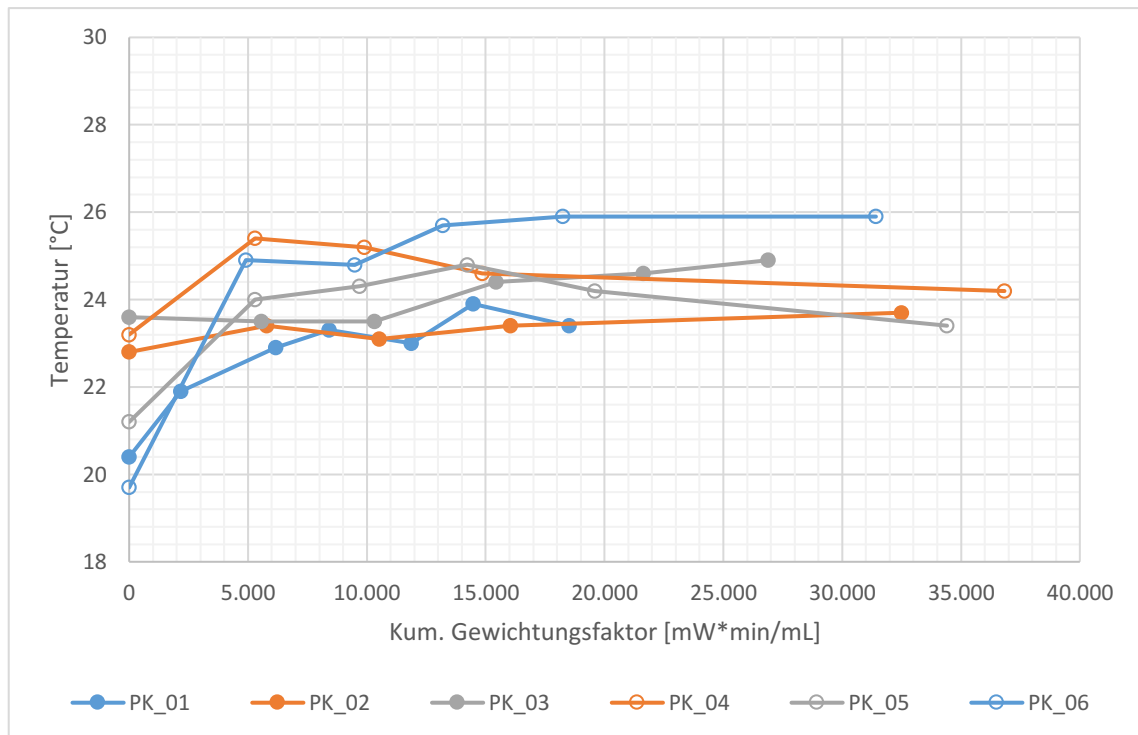


Abbildung 5.8 Temperatur der Reaktionslösung während der Bestrahlung

Nach einer kurzen Aufheizphase durch die UV-Lampe zu Beginn der Messreihen konnten alle Temperaturen durch den Einsatz eines Wasserkühlers relativ stabil bei einem Wert von etwa $24 \pm 2^\circ\text{C}$ gehalten werden. Jedoch kann eine Veränderung des pH-Wertes über die Versuchsdauer beobachtet werden. Der zu Beginn des Versuches eingestellte pH-Wert von ungefähr 13 fiel über die Versuchsdauer ab. Alle Versuchsreihen zeigen einen ähnlichen Verlauf des pH-Wertes, sodass keine Aussagen bezüglich des Einflusses der Katalysatorkonzentration gemacht werden kann.

5.5 Gehalt organisch gebundenen Kohlenstoffes

Abbildung 5.9 zeigt eine zusammenfassende Darstellung der bestimmten Gehalte an anorganischem und organischem Kohlenstoff. Auch hier wurde zwecks Übersichtlichkeit auf die Darstellung von Fehlerindikatoren verzichtet. Diagramme für die einzelnen Messreihen mit Fehlerindikatoren sind im Anhang zu finden. Die Auftragung des relativen Anteils an organischem Kohlenstoff am Gesamtkohlenstoffgehalt zeigt eine Abnahme dieser mit der Bestrahlungsdauer, während ein Wachstum des anorganischen Kohlenstoffanteils zu detektieren ist. Bezüglich des Einflusses der Katalysatorkonzentration auf den Abbau des TOC bzw. dem Aufbau des IC kann mit den vorliegenden Daten keine Aussage getroffen werden

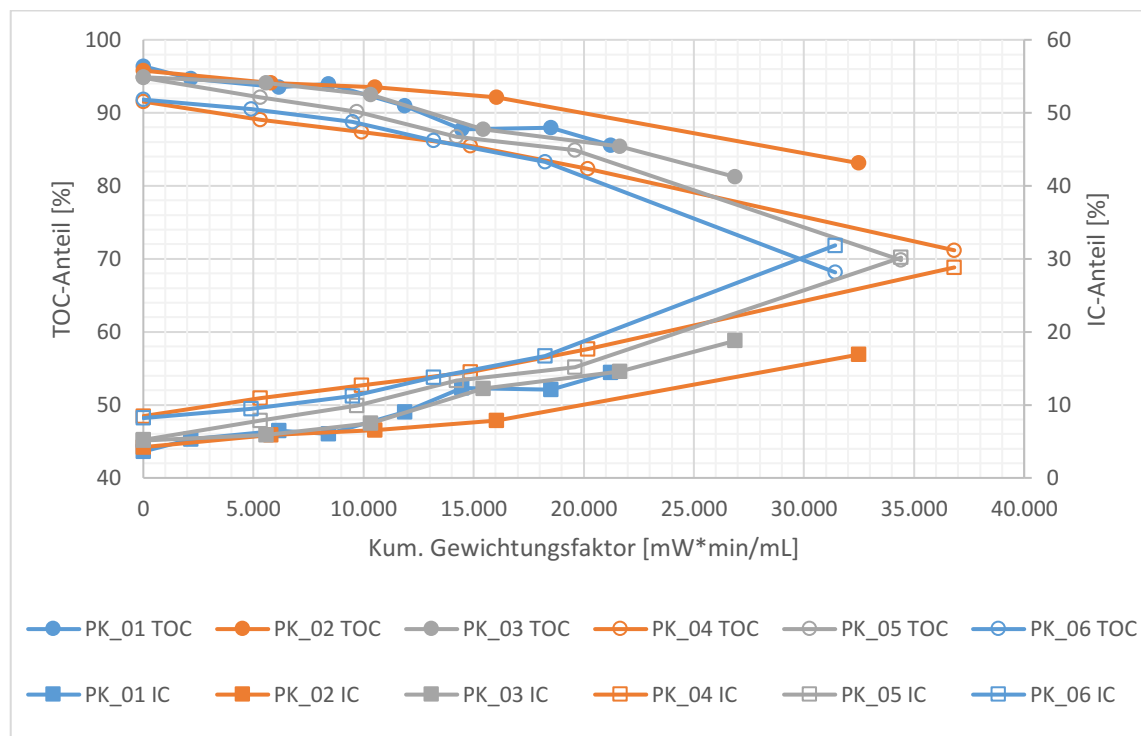


Abbildung 5.9 TOC und IC der unterschiedlichen Messreihen

5.6 Gel-Permeations-Chromatographie

Die Bewertung des Einflusses der Photokatalyse auf die Molmasse des Kraft-Lignins wurde mit Hilfe der Gel-Permeations-Chromatographie durchgeführt. Abbildung 5.10 zeigt das Elugramm und Abbildung 5.11 die Molmassenverteilung einer ausgewählten Messreihe. Die Diagramme für die fehlenden Messreihen sind im Anhang dargestellt. Um die Breite der Verteilungen bzw. Elugramme in den Abbildungen einfacher bewerten zu können, wurden alle Elugramme bzw. Molmassenverteilungen auf ein gemeinsames Integral normiert.

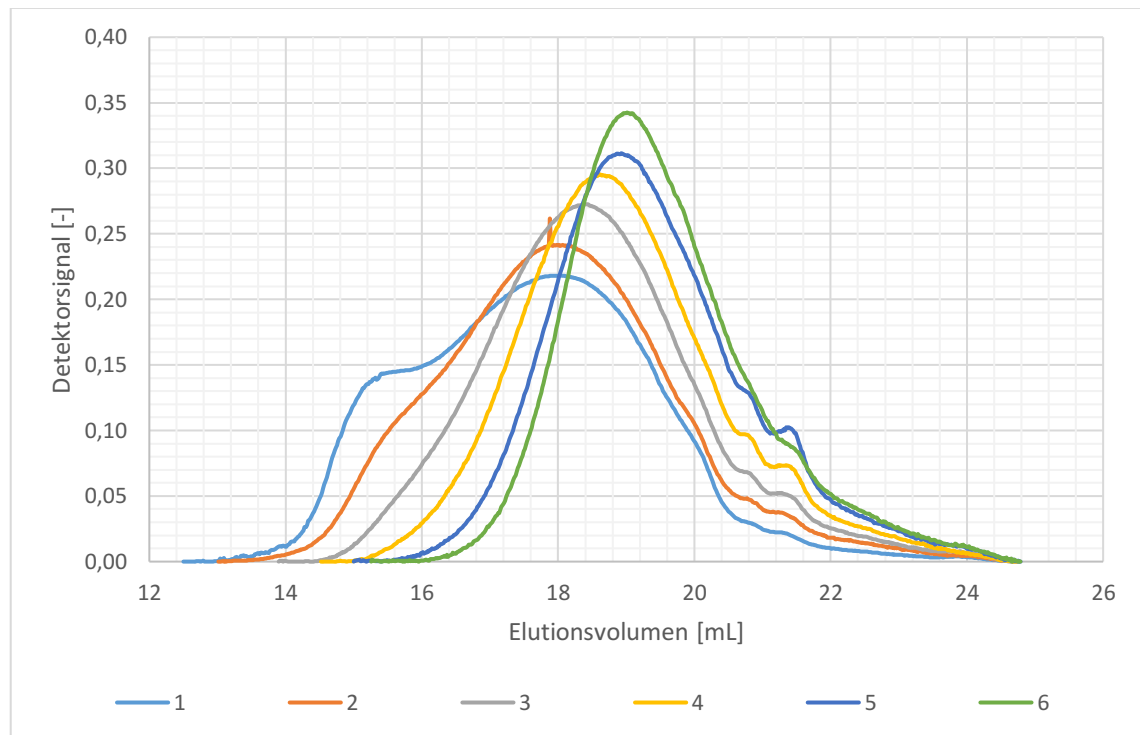


Abbildung 5.10 Elugramme der einzelnen Proben der Messreihe PK_05

Betrachtet man das Elugramm, ist zu erkennen, dass mit andauernder Bestrahlung das gemessene Signal schmäler wird. Dies erkennt man vor allem daran, dass die Höhe der Signale zunimmt, da alle Elugramme auf ein gemeinsames Integral normiert wurden. Des Weiteren ist eine Verschiebung der Maxima der Signale zu größeren Elutionsvolumina zu erkennen. Abbildung 5.11 zeigt die entsprechenden Molmassenverteilungen, die durch Umrechnung obiger Elugramme an Hand einer Kalibration mit Polystyren erzeugt wurden. Erkennbar ist eine deutliche Abnahme der molaren Masse des Kraft-Lignins, die durch eine Verschiebung der Molmassenverteilung hin zu kleineren Molmassen gekennzeichnet ist. Zudem ist eine Abnahme der Verteilungsbreite zu beobachten.

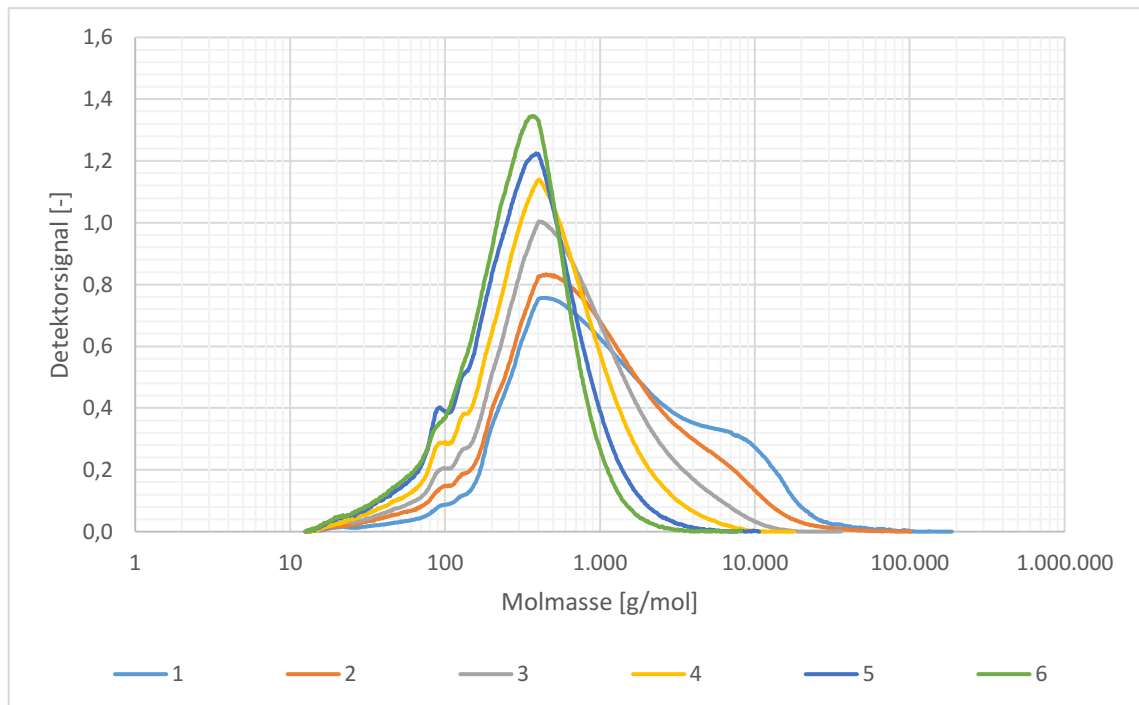


Abbildung 5.11 Molmassenverteilungen der einzelnen Proben der Messreihe PK_05

Eine übersichtliche Auftragung der molaren Masse (Zahlenmittel) und der Verteilungsbreite (Polydispersität) für alle Messreihen ist in Abbildung 5.12 dargestellt.

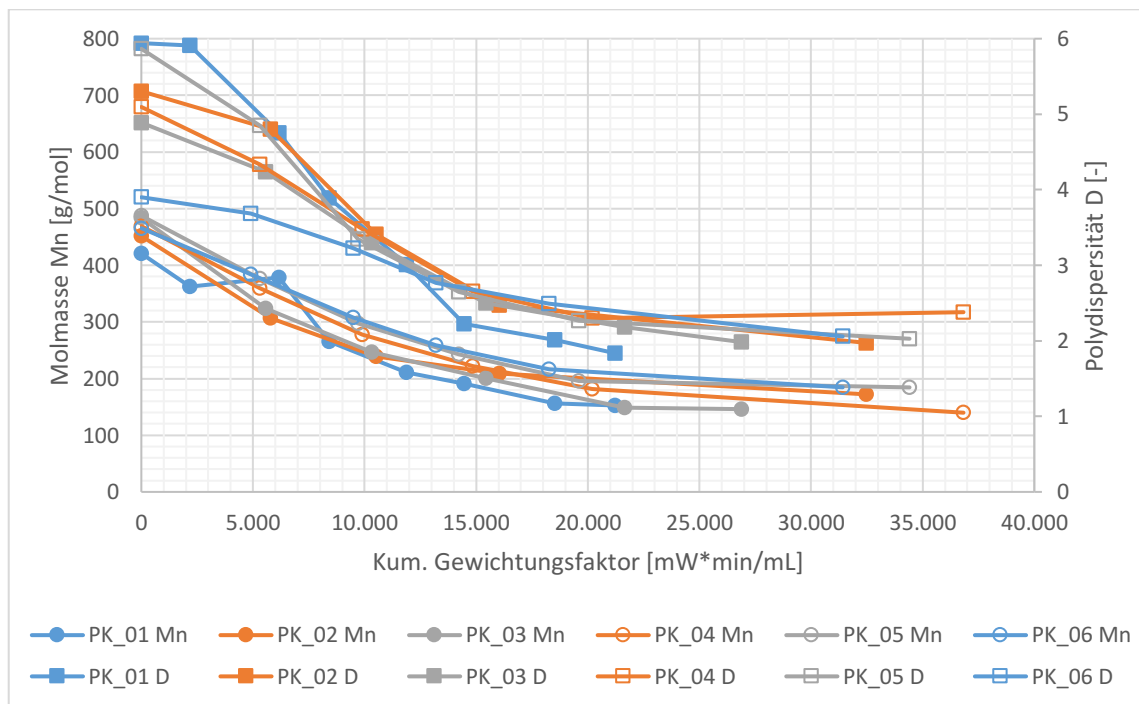


Abbildung 5.12 Veränderungen der Molmasse und der Polydispersität der einzelnen Messreihen

Auch hier ist keine Abhängigkeit der Veränderungen von der eingesetzten Katalysatorkonzentration erkennbar.

5.7 UV-VIS-Spektroskopie

Da alle Messreihen sehr ähnliche Ergebnisse bei der UV-VIS-Spektroskopie zeigen, werden hier nur die UV-VIS-Spektren einer ausgewählten Messreihe beschrieben. Die Ergebnisse zu allen Messreihen sind dem Anhang dieser Arbeit beigelegt. Abbildung 5.13 zeigt die UV-VIS-Spektren der Messreihe PK_02, welche über die Konzentration der Messlösungen normiert wurden. Ausdrücklich zu erwähnen ist, dass es sich bei diesen UV-VIS-Spektren um die der festen Photolysate handelt und nicht um die bestrahlten Lösungen.

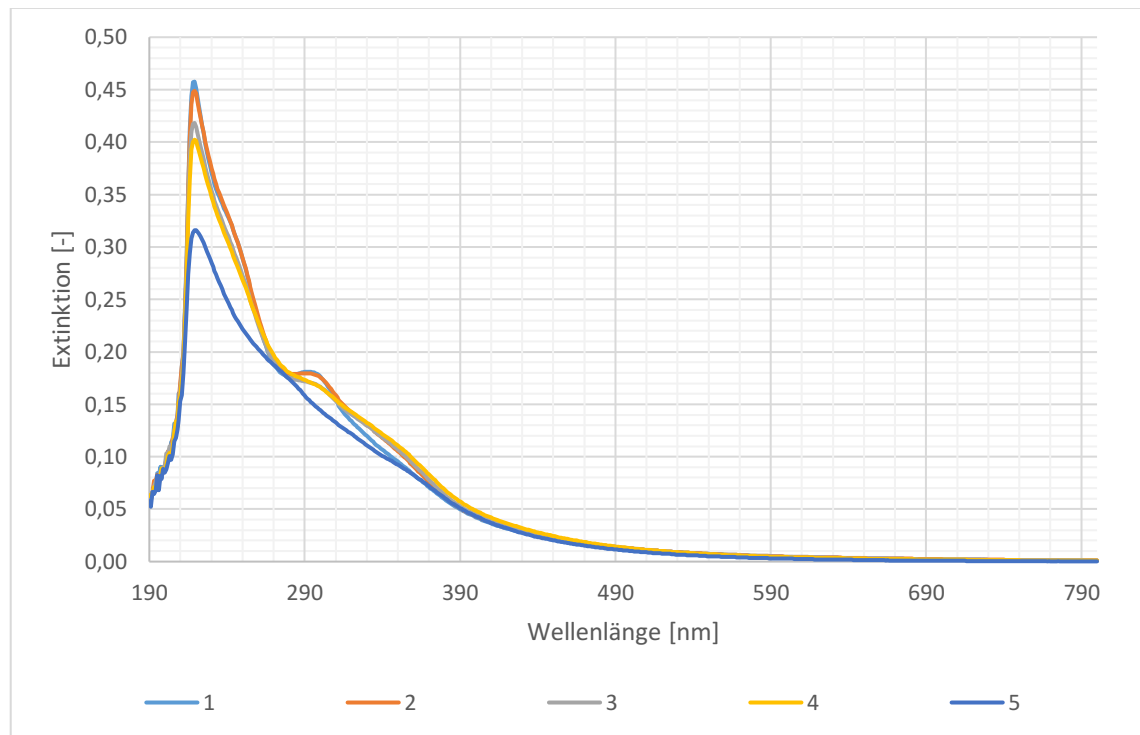


Abbildung 5.13 UV-VIS-Spektren der Messreihe PK_02 (normiert über ihre Konzentration)

Es ist zu erkennen, dass die UV-Absorption des Lignins mit steigender Bestrahlungsdauer sinkt. So weist die fünfte Probe eine deutlich kleinere Absorption bei einer Wellenlänge von 220 nm auf als die Ausgangsprobe. Die dazwischenliegenden Proben folgen diesem Trend. Zu dem unterscheiden sich die Verläufe der Kurven. In Abbildung 5.14 sind die Verläufe deutlicher zu erkennen. Die UV-VIS-Spektren in Abbildung 5.14 wurden über ihre maximale Absorption bei einer Wellenlänge von 220 nm normiert.

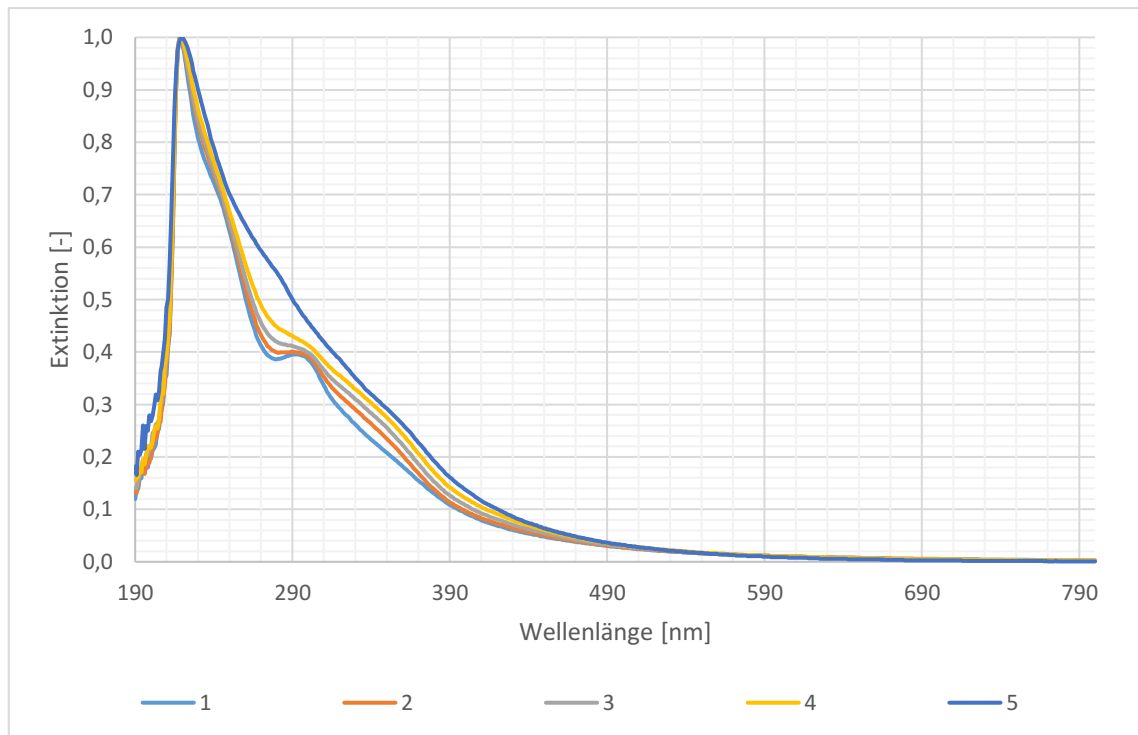


Abbildung 5.14 UV-VIS-Spektren der Messreihe PK_02 (normiert auf ihr Maximum)

Alle Kurven zeigen ein globales Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge von 220 nm. Das erste Photolysat zeigt eine deutlich zu erkennende Schulter bei einer Wellenlänge von 280-295 nm. Mit vorschreitender Bestrahlung flacht diese Schulter langsam ab, sodass sie bei der fünften Probe nicht mehr zu erkennen ist.

5.8 ATR-Infrarotspektroskopie

Aufgrund der Tatsache, dass die aufgenommenen IR-Spektren der einzelnen Messreihen einander sehr ähnlich sind, werden hier nur die Spektren der Messreihe PK_03 beschrieben. Abbildung 5.15 zeigt die normierten IR-Spektren der Messreihe PK_03. In Tabelle 5.3 ist eine Zuordnung einiger Absorptionsbanden mit ihren zugehörigen funktionellen Gruppen dargestellt.⁴⁶

⁴⁶ Vgl. Do 2014

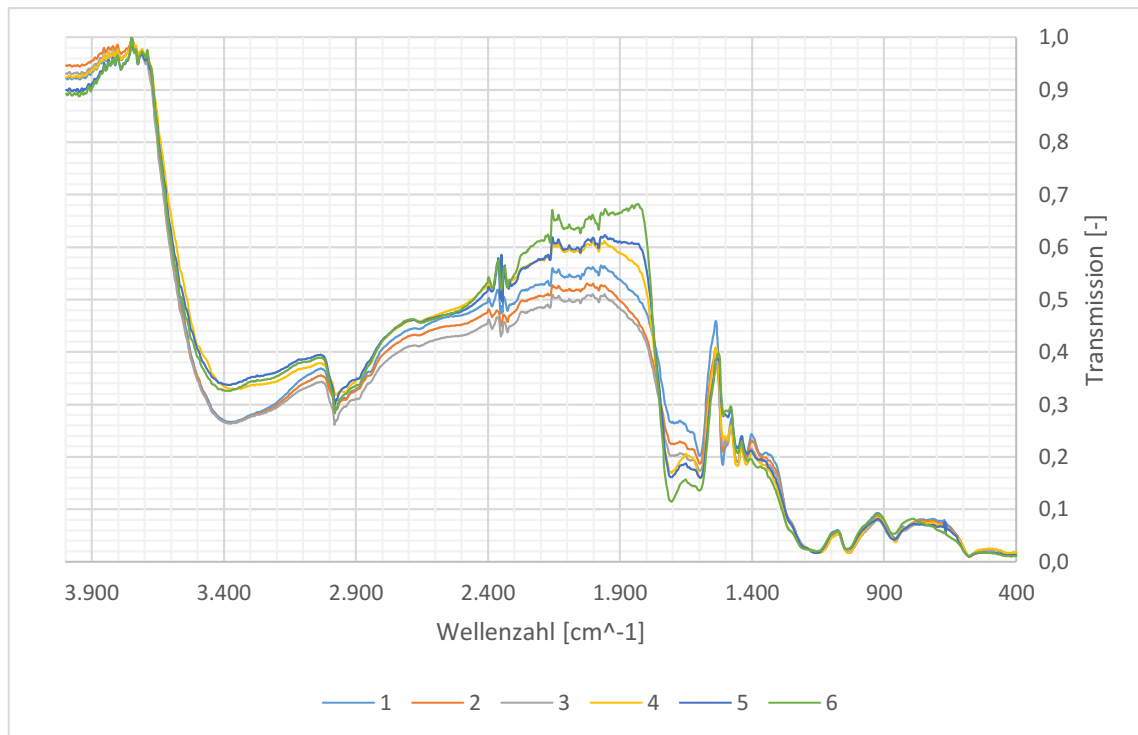


Abbildung 5.15 ATR-IR-Spektren der Messreihe PK_03

Tabelle 5.3 Zuordnung von IR-Absorptionsbanden

Gemessene Wellenzahl [cm^{-1}]	Zugeordneter Wellenzahlenbereich [cm^{-1}]	Schwingungstyp
3380	3650-3200	<i>O-H</i> Streckschwingung
2980	3000-2840	<i>C-H</i> Streckschwingung in $-CH$, $-CH_2$ oder $-CH_3$
1700	1707-1690	<i>C=O</i> Streckschwingung (konjugiert)
1600	1625-1575	<i>arC-C</i> Schwingung
1510	1525-1475	<i>arC-C</i> Schwingung
1460	1475-1430	Asymmetrische Deformationsschwingung von $-CH_2$ und $-CH_3$

Ein Vergleich der unterschiedlichen IR-Spektren zeigt, dass die Intensität der Absorptionsbande bei einer Wellenzahl von 3380 cm^{-1} , die durch die Streck-schwingung des Wasserstoffes der Hydroxylgruppe hervorgerufen wird, im Verhältnis zur Intensität der Bande bei 2980 cm^{-1} mit der Dauer der Bestrahlung kleiner wird. Wird die Bande bei 1700 cm^{-1} zur Bande bei 1600 cm^{-1} ins Verhältnis gesetzt, erkennt man stattdessen eine Vergrößerung der Intensität. Zusätzlich ist eine Abnahme der Intensität bei 1510 cm^{-1} und 1460 cm^{-1} zu beobachten.

6 Diskussion der Ergebnisse

In einer vorangegangenen Arbeit⁴⁷ wurde bereits nach einer geeigneten Methode zur Bestimmung des Hydroxylgehaltes von Kraft-Lignin für die Synthese von Polyurethanen gesucht. Die dort erarbeitete Methode basiert auf der ISO 14900:2001 (E) und sieht eine Acetylierung unter Rückfluss mit anschließender Rücktitration vor. In dieser Arbeit konnte jedoch nicht auf die bereits erarbeitete Methode zurückgegriffen werden, da eine zu kleine Probenmenge dies nicht erlaubte. Es musste somit nach einer neuen Möglichkeit zur Bestimmung des Hydroxylgehaltes gesucht werden. Inspiriert durch Clauss *et al.*⁴⁸ und Baumberger *et al.*⁴⁹ sollte die bereits existierende Methode hinsichtlich einer kleineren Probenmenge, die für eine Analyse benötigt wird, und einer größeren Anzahl an Proben, die pro Zeit analysiert werden kann, angepasst werden.

Zur Ermittlung der Zeit, die für eine vollständige Acetylierung des Kraft-Lignins bei Raumtemperatur benötigt wird, wurden das Kraft-Lignin und Saccharose jeweils mit dem Acetylierungsreagenz für 24 h, 48 h und 72 h geschüttelt. Für die Saccharose ergab sich eine optimale Reaktionsdauer von 48 h, da die statistische Streuung hier an geringsten und die Abweichung des gemessenen Hydroxylgehaltes vom theoretisch berechneten Wert am kleinsten war. Da es für das verwendete Kraft-Lignin keinen solchen theoretischen Wert zum Vergleich gibt, wurde die optimale Reaktionsdauer anhand der statistischen Schwankung ausgewählt. Bei einer Reaktionsdauer von 72 h konnte die kleinste statistische Streuung beobachtet werden. Für einfache Polyole, welche sterisch wenig anspruchsvoll sind, wurde für die folgenden Untersuchungen deswegen eine Reaktionsdauer von 48 h und für die abgebauten Lignine eine Reaktionsdauer von 72 h festgelegt. Im Bezug auf die Vorgehensweise von Clauss *et al.*, die eine Acetylierungsdauer von 20 h für ihre GPC Proben gewählt hatten, und Baumberger *et al.*, die für den gleichen Zweck eine Dauer von 6 Tagen

⁴⁷ Do 2014

⁴⁸ Clauss *et al.* 2015

⁴⁹ Baumberger *et al.* 2007

wählten, scheinen die ermittelten Reaktionszeiten von 48 h bzw. 72 h vernünftig. Nachdem die optimale Reaktionsdauer ermittelt wurde, sollte die Methode auf Linearität und systematische Abweichungen überprüft werden. Es wurden Polyole mit unterschiedlichen Hydroxylgehalten analysiert und die bestimmten Werte gegen theoretisch berechnete Werte aufgetragen. Eine lineare Regression ergab eine Steigung von $m=0,9967$, einen Achsenabschnitt von $b=1,2283$ und ein Bestimmtheitsmaß von $R^2=0,9983$. Aufgrund des hohen Bestimmtheitsmaßes der linearen Regression von nahezu eins kann ein linearer Zusammenhang zwischen den gemessenen Werten und dem tatsächlichen Hydroxylgehalt angenommen werden. Der von null abweichende Achsenabschnitt sagt jedoch aus, dass die verwendete Methode zu einem systematischen Überbefund führt. So sind alle ermittelten Hydroxylgehalte um den Betrag des Achsenabschnittes erhöht. Diese Tatsache wird für die Untersuchung der abgebauten Lignine jedoch vernachlässigt, da die Methode eine relative Betrachtung der unterschiedlichen Proben ermöglichen soll und die Bestimmung von absoluten Werten zweitrangig ist. Eine ermittelte Steigung von $m=0,9967$ entspricht gerundet der Steigung der Winkelhalbierenden.

Eine Analyse der abgebauten Lignine ergab, dass der Hydroxylgehalt mit der aufgenommenen Strahlungsleistung abnimmt. Dieses Ergebnis kann durch die Beobachtungen von Wang *et al.*⁵⁰ bestätigt werden. Sie beobachteten bei ihren Abbauversuchen durch die Bestrahlung eine Abnahme der phenolischen Hydroxylgruppen um etwa 41 %. Oben dargestellte Ergebnisse zeigen einen Abbau der OHZ um bis zu 100 %, jedoch sind diese Werte zu hinterfragen, da auf eine Kompensation der Acidität/Basizität verzichtet wurde. Durch den Prozess der aciden Präzipitation verhält sich die Lösung des Lignins sauer, sodass es zu fälschlichen Ergebnissen kommen kann.

Eine Abnahme des Hydroxylgehaltes konnte ebenfalls mit infrarotspektroskopischen Messungen festgestellt werden. Mit vorschreitender Bestrahlung kam es

⁵⁰ Wang *et al.* 2016

zu einer Abnahme des Verhältnisses der OH-Bande (3380 cm^{-1}) zur aliphatischen CH-Bande (2980 cm^{-1}). Gleichzeitig wurde eine Vergrößerung der Carbonylbande (1700 cm^{-1}) festgestellt. Eine Abschwächung aromatischer Schwingungen (1510 cm^{-1} und 1460 cm^{-1}) war ebenfalls zu beobachten. Da es sich bei der Photokatalyse mit Titandioxid um eine oxidative Methode handelt,⁵¹ liegt es nahe, dass Hydroxylgruppen zu Carbonsäuren und schließlich zu Kohlenstoffdioxid oxidiert werden. Ein Mechanismus für die Entstehung von Carbonsäuren wurde von Wang *et al.* postuliert und ist in Abbildung 6.1 dargestellt. Die Bildung von Carbonsäuren könnte möglicherweise der Grund für den Abfall des pH-Wertes der Reaktionslösung gewesen sein.

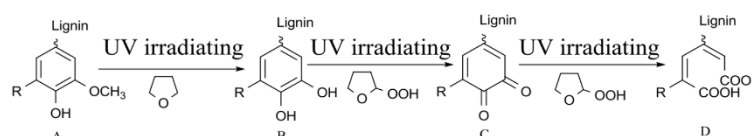


Abbildung 6.1 Reaktionsmechanismus für die Entfärbung von Lignin (Quelle: Wang *et al.* 2016)

Abbildung 6.1 zeigt eine Zerstörung der aromatischen Struktur des Lignins. Diese Vermutung ist mit den Beobachtungen der IR-Spektroskopie - Abnahme der aromatischen Schwingungen - vereinbar und kann durch die Ergebnisse der UV-VIS-Spektroskopie zusätzlich bestätigt werden.

Den UV-VIS-Spektren konnte entnommen werden, dass das unbehandelte Lignin eine Absorptionsschulter bei $280\text{--}295\text{ nm}$ aufwies. Diese ist auf die Struktur der Monomere Coniferylalkohol und Sinapylalkohol zurückzuführen.⁵² Das Verschwinden dieser Absorptionsschulter lässt die Vermutung zu, dass die Struktur dieser Monomere zerstört wurde, was oben dargestellten Mechanismus weiter unterstützt und mit den Ergebnissen der IR-Spektren übereinstimmt.

Eine Bildung von Kohlenstoffdioxid konnte mit der Messung des TOC nachgewiesen werden. Während eine Abnahme des TOC, der mit dem Abbau des Lignins einhergeht, beobachtet werden konnte, stieg der Gehalt an anorganischem Kohlenstoff. Es liegt nahe, dass es zu einer teilweisen Mineralisierung des Lig-

⁵¹ Vgl. Ohnishi *et al.* 1989

⁵² Vgl. Jablonsky *et al.* 2015

nins gekommen ist. Dies spricht für den oxidativen Abbaumechanismus. Die Entstehung von Kohlenstoffdioxid konnte auch von Ohnishi *et al.*⁵³ gaschromatographisch detektiert werden. Zu erwähnen ist, dass das Lignin nur zu maximal 30 % mineralisiert wurde.

GPC-Untersuchungen gaben Hinweise auf eine erfolgreiche Fragmentierung des Lignins. Die molare Masse des Lignins nahm mit der Bestrahlung durch UV-Licht sukzessive ab. Diese Beobachtung machten auch Prado *et al.*⁵⁴. Sie konnten einen Abbau der Molmasse ihres Organosolv-Lignins von 941 g mol^{-1} auf 763 g mol^{-1} messen. Oben dargestellte Ergebnisse lassen jedoch im Vergleich zu Prado *et al.* einen stärkeren Abbau des Lignins bis auf monomere Ebene vermuten. Es wurden Zahlenmittel herunter bis 170 g mol^{-1} gemessen. Dieser Wert entspricht etwa der durchschnittlichen Masse der drei Monomere von 180 g mol^{-1} (150 , 180 und 210 g mol^{-1}).

Titandioxid tritt in der Natur in den Modifikationen Anatas, Rutil und Brookit auf. Es ist wohl bekannt, dass Anatas die photokatalytisch aktivste Modifikation ist, dennoch gibt es Untersuchungen, die zeigen, dass das P25 von Degussa aus einer Mischung aus Anatas und der weniger aktiven Modifikation Rutil besteht. Anders als erwartet zeigt die Mischung P25 eine signifikant größere photokatalytische Aktivität als die reinen Modifikationen.⁵⁵ Das hier verwendete P25 wurde zur Quantifizierung der unterschiedlichen Kristallphasen pulverdiffraktometrisch untersucht. Die Auswertung der Phasenzusammensetzung erfolgte mit der Rietveld-Methode. Es wurde ein Verhältnis zwischen den einzelnen kristallinen und amorphen Phasen von 77,4:12,9:0,2:9,5 (Anatas:Rutil:Brookit:amorpher Anteil) ermittelt. Ohtani *et al.*⁵⁶ hatten ebenfalls versucht, die Anteile der einzelnen Phasen im P25 zu quantifizieren. Sie erstellten hierfür eine Kalibration mit Hilfe der reinen Anatas- und Rutilphase und kamen auf eine Zusammensetzung

⁵³ Ohnishi *et al.* 1989

⁵⁴ Prado *et al.* 2013

⁵⁵ Vgl. Ohno *et al.* 2001

⁵⁶ Ohtani *et al.* 2010

von 78:14:8 (Anatas:Rutil:amorpher Anteil). Dieser Wert deckt sich mit der selbst bestimmten Zusammensetzung.

Obwohl nun sichergestellt wurde, dass es sich bei dem eingesetzten Photokatalysator um das hoch aktive P25 handelt, konnten in den einzelnen Messreihen keine signifikanten Unterschiede zwischen den eingesetzten Konzentrationen bzw. der Abwesenheit des Katalysators festgestellt werden. Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung ist, dass das eingesetzte Verhältnis zwischen dem Katalysator und dem Kraft-Lignin zu klein und die Konzentration des Lignins zu groß war. Oben vorgestellte Publikationen nutzten Katalysator-Substrat-Verhältnisse von 50:1⁵⁷, 5:1-200:1⁵⁸ oder 1:1,8-1,6:1⁵⁹. Das in dieser Arbeit eingesetzte Katalysator-Substrat-Verhältnis wurde zwischen 0:1 bis 1:10 variiert. Wie von Kansal *et al.* beschrieben kann es durch den verhältnismäßig großen Anteil des Lignins gegenüber dem Katalysator zu einer vollständigen Absorption des UV-Lichts durch das Lignin selbst kommen, sodass die Reaktion sich trotz Einsatz des Katalysators wie eine reine Photolyse verhält. Ein Abbau des chemischen Sauerstoffbedarfes und der Absorption im UV-Bereich ohne Katalysator wurde ebenfalls von Chang *et al.* 2004 beobachtet.

⁵⁷ Vgl. Ohnishi *et al.* 1989

⁵⁸ Vgl. Kansal *et al.* 2008

⁵⁹ Vgl. Kumar *et al.* 2011

7 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser vorliegenden Arbeit wurde der photolytische und photokatalytische Abbau von Lignin untersucht. Eine Charakterisierung des verwendeten Photoreaktors wurde mittels Kalium-Ferrioxalat-Aktinometrie durchgeführt. Zur Analyse der abgebauten Lignine wurde eine Optimierung einer bereits bestehenden Methode zur Bestimmung des Hydroxylgehaltes erarbeitet. Die Bestimmung der Hydroxylgehalte erfolgte demnach bei Raumtemperatur nach einer Acetylierungsdauer von 72 h und zeigte eine Abnahme der Hydroxylgehalte mit andauernder UV-Bestrahlung. Selbige Beobachtung konnte mit Hilfe der ATR-IR-Spektroskopie gemacht werden. Zusätzlich konnte die Bildung von Carbonsäuren und der Abbau von aromatischen Strukturen detektiert werden. Der Abbau aromatischer Strukturen konnte ebenfalls durch UV-VIS-Spektroskopie gezeigt werden. Eine Vermutung, dass es sich bei dem Abbauprozess um einen oxidativen Mechanismus handelt, konnte mit dem Abbau von Hydroxylgruppen über eine Bildung von Carbonsäuren zu Kohlenstoffdioxid bestätigt werden. Eine Freisetzung von Kohlenstoffdioxid konnte durch eine Bestimmung des IC festgestellt werden. Die Ergebnisse der Gel-Permeations-Chromatographie zusammen mit einer TOC-Analyse zeigen einen Abbau der molaren Masse des Lignins auf. Es konnten Fragmente mit einer Molmasse ähnlich der Monomere des Lignins gefunden werden. Der eingesetzte Photokatalysator wurde via Röntgenbeugung untersucht und konnte als das hoch photokatalytisch aktive P25 von Degussa identifiziert werden. Trotz des Einsatzes verschiedener Katalysatorkonzentrationen in einem Bereich von 0-0,5 g L⁻¹ konnte kein Einfluss des Photokatalysators auf den Abbauprozess des Lignins beobachtet werden.

Im Hinblick auf weiterführende Untersuchungen bezüglich der photolytischen und photokatalytischen Modifikation von Lignin mit anschließender stofflichen Verwertung können folgende Vorschläge gemacht werden:

Um den Einfluss des Photokatalysators auf den Abbaumechanismus weiter zu untersuchen, sollte ein höheres Verhältnis zwischen Katalysator und Lignin in Betracht gezogen werden.

Des Weiteren sollte über analytischen Methoden zur Charakterisierung des flüssigen Photolysats (eingefrorener Überstand) nachgedacht werden.

Da ein Abbau des Lignins bis auf monomere Ebene beobachtet wurde, wäre eine strukturaufklärende Analytik wie z.B. NMR-, MALDI-TOF- oder LCMS-Messungen sinnvoll.

Als Alternative zur energieaufwendigen Bestrahlung mit UV-Licht einer Quecksilberdampflampe, könnte eine Bestrahlung mit einem kontinuierlichen Strahler und anschließend mit Sonnenlicht untersucht werden.

8 Literatur

- Akpan, U.G. & Hameed, B.H., 2009. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 170(2-3), pp.520–529. Available at: "http://dx.doi.org/10.1007/s13201-015-0367-y.
- Baumberger, S. et al., 2007. Molar mass determination of lignins by size-exclusion chromatography: Towards standardisation of the method. *Holzforschung*, 61(4), pp.459–468.
- Cateto, C. et al., 2008. Rigid polyurethane foams from lignin based polyols. *IVth International Conference on Times of Polymers (TOP) and Composites*, pp.243–245. Available at: <http://bibliotecadigital.ipb.pt/handle/10198/1430>.
- Cateto, C.A. et al., 2013. Lignin-based rigid polyurethane foams with improved biodegradation. *Journal of Cellular Plastics*, 50(1), pp.81–95. Available at: <http://cel.sagepub.com/cgi/doi/10.1177/0021955X13504774>.
- Chang, C.N. et al., 2004. Decolorizing of lignin wastewater using the photochemical UV/TiO₂ process. *Chemosphere*, 56(10), pp.1011–1017.
- Chen, L. et al., 2016. Conversion of lignin model compounds under mild conditions in pseudo-homogeneous systems. *Green Chem.*, 18(8), pp.2341–2352. Available at: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2016/gc/c5gc03121d>.
- Clauss, M.M. et al., 2015. Size-Exclusion Chromatography and Aggregation Studies of Acetylated Lignins in N,N-Dimethylacetamide in the Presence of Salts. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 216(20), pp.2012–2019.
- Compton, B.J. & Purdy, W.C., 1980. The mechanism of the reaction of the Nash and the Sawicki aldehyde reagent. *Canadian Journal of Chemistry*, 58(21), pp.2207–2211. Available at: <http://www.nrcresearchpress.com/doi/abs/10.1139/v80-355>.

- Demas, J.N. et al., 1981. Determination of the Quantum Yield of the Ferrioxalate with Electrically Calibrated Radiometers. *The Journal of Physical Chemistry*, 85(19), pp.2766–2771.
- Do, X.T., 2014. Untersuchungen zur Synthese von Polyurethanen aus Kraft-Lignin.
- Faria, F.A.C. et al., 2012. Lignin-based polyurethane doped with carbon nanotubes for sensor applications. *Polymer International*, 61(5), pp.788–794.
- Goldstein, S. et al., 2007. Photolysis of aqueous H₂O₂: Quantum yield and applications for polychromatic UV actinometry in photoreactors. *Environmental Science and Technology*, 41(21), pp.7486–7490.
- Gonzalez Arzola, K. et al., 2006. Early attack and subsequent changes produced in an industrial lignin by a fungal laccase and a laccase-mediator system: an analytical approach. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 73, pp.141-150.
- El Hajjouji, H. et al., 2008. Photochemical UV/TiO₂ treatment of olive mill wastewater (OMW). *Bioresource Technology*, 99(15), pp.7264–7269.
- Hatchard, C.G. & Parker, C.A., 1956. A New Sensitive Chemical Actinometer. II. Potassium Ferrioxalate as a Standard Chemical Actinometer. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 235(1203), pp.518–536. Available at: <http://rspa.royalsocietypublishing.org/content/235/1203/518.abstract>.
- Holl, G., 2014. Lecture Chemical Sensors, Hochschule-Bonn-Rhein-Sieg.
- Hurum, D.C. et al., 2003. <title> Explaining the Enhanced Photocatalytic Activity of Degussa P25 Mixed-Phase TiO₂ Using EPR </title>. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(19), pp.4545–4549. Available at: <http://www.google.dk/#sclient=psy&hl=da&q=degussa+p-25+fraction+rutile&aq=f&aqi=&aql=&oq=&pbx=1&fp=ebe9e0f89c78dd11>.

- Jablonsky, M. et al., 2015. Characterization and Comparison by UV Spectroscopy of precipitated Lignins and commercial Lignosulfonates. *Cellulose Chemistry and Technology*, 3-4(49), pp.267–274.
- Kansal, S.K., Singh, M. & Sud, D., 2008. Studies on TiO₂ / ZnO photocatalysed degradation of lignin. , 153, pp.412–417.
- Kaul, P., 2005. Vorlesung Statistik, Hochschule Bonn-Rhein-Sieg.
- Kavitha, S.K. & Palanisamy, P.N., 2010. Photocatalytic Degradation of Vat Yellow 4 Using UV / TiO₂. *Modern Applied Science*, 4(5), pp.130–142.
- Kobayashi, S., 2010. *Biopolymers: Lignin, Proteins, Bioactive Nanocomposites (Google eBook)*, Available at: <http://books.google.com/books?id=WJraKlj-6voC&pgis=1>.
- Kuhn, H.J. et al., 2004. Chemical Actinometry. *International Union of Pure and Applied Chemistry*.
- Kumar, P. et al., 2011. Titanium dioxide photocatalysis for the pulp and paper industry water treatment. *Indian Journal of Science and Technologie*, 4(3), pp.327-332.
- Li, S.-H. et al., 2015. An approach for lignin valorization by heterogeneous photocatalysis. *Green Chem.*, 18(3), pp.594–607. Available at: <http://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/2015/GC/C5GC02109J>.
- Ma, Y.S. et al., 2008. Photocatalytic degradation of lignin using Pt/TiO₂ as the catalyst. *Chemosphere*, 71(5), pp.998–1004.
- Metrohm, Application Bulletin 206/4 d – Titerbestimmung in der Potentiometrie.
- Ohnishi, H. et al., 1989. Bleaching of lignin solution by a photocatalyzed reaction on semiconductor photocatalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 28(6), pp.719–724.
- Ohno, T. et al., 2001. Morphology of a TiO₂ Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases. *Journal of Catalysis*, 203(1), pp.82–86. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951701933160>.

- Ohtani, B. et al., 2010. What is Degussa (Evonic) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 216(2-3), pp.179–182.
- Parker, C.A., 1953. A New Sensitive Chemical Actinometer. I. Some Trials with Potassium Ferrioxalate. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 220(1140), pp.104–116. Available at: <http://rspa.royalsocietypublishing.org/cgi/doi/10.1098/rspa.1953.0175>.
- Prado, R., Erdocia, X. & Labidi, J., 2013. Effect of the photocatalytic activity of TiO₂ on lignin depolymerization. *Chemosphere*, 91(9), pp.1355–61. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653513002774>.
- Puls, J., 2009. Lignin: Verfügbarkeit, Markt und Verwendung - Perspektiven für schwefelfreie Lignine.
- Rashed, M.N., 2007. Photocatalytic degradation of methyl orange in aqueous TiO₂ under different solar irradiation sources. *International Journal*, 2(3), pp.073–081.
- Saito, T. et al., 2013. Development of lignin-based polyurethane. , pp.21832–21840.
- Shimadzu, 680 °C Combustion Catalytic Oxidation Method Measurement Principles, <http://www.shimadzu.com/an/toc/lab/toc-l4.html>, Zugriff am 01.08.2016.
- Sigma-Aldrich, Ferroin indicator solution, <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/318922?lang=de®ion=DE>, Zugriff am 01.08.2016.
- Šíma, J. & Hasal, P., 2013. Photocatalytic Degradation of Textile Dyes in aTiO₂ / UV System. *Journal of Chemical Engineering Transactions*, 32(1999), pp.79–84.
- Thakur, V.K. et al., 2014. Progress in Green Polymer Composites from Lignin for Multifunctional Applications : A Review Progress in Green Polymer Composites from Lignin for Multifunctional Applications : A Review.

- Toledano, A. et al., 2009. Characterization of lignins obtained by selective precipitation, *Seperation and Purification Technology*, 68. Jg., pp.193-198.
- Wang, H. et al., 2016. ZnCl₂ induced catalytic conversion of softwood lignin to aromatics and hydrocarbons.
- Wang, Z. et al., 2013. com Mechanical and Thermal Properties of Polyurethane Films from Peroxy-acid Wheat Straw Lignin. , 8(3), pp.3833–3843.
- Waters, Calibration of the GPC System, http://www.waters.com/waters/de_DE/Calibration-of-the-GPC-System/nav.htm?cid=10167839&locale=de_DE, Zugriff am 01.08.2016.
- Wöhrle, D. et al., 1998. Photochemie: Konzepte, Methoden, Eperimente.
- Wünning, P., 2001. Applications and Use of Lignin as Raw Material, in: Hofrichter, M. (Hrsg.), Steinbüchel, A. (Hrsg.), Biopolymers - Lignin, Humic Substances and Coal, 1. Auflage, S. 117-127.

9 Anhang

9.1 Beispielrechnung zum Test auf Ausreißer nach Nalimov⁶⁰

In Tabelle 9.1 sind die Volumina an verbrauchter Natronlauge für die Titration von sechs Blindwerten einschließlich ihres Mittelwertes und ihrer Standardabweichung aufgeführt. Der vermutete statistische Ausreißer ist grau hinterlegt.

Tabelle 9.1 Wertetabelle für Test auf Ausreißer nach Nalimov

Volumen an Titrator [mL]					
10,135305	10,073633	10,109593	10,001618	10,068484	14,361773
Mittelwert [mL]		10,791734	Standardabweichung [mL]		1,749539

Zur Bewertung des möglichen Ausreißers muss eine Prüfgröße berechnet werden. Diese erfolgt nach folgender Formel mit dem verdächtigen Wert x_{verd} , dem Mittelwert \bar{x} , der Standardabweichung s_x und der Anzahl an Messwerten n :

$$r_f^* = \frac{|x_{verd} - \bar{x}|}{s_x} \sqrt{\frac{n}{n-1}} \quad (\text{Gl. 5})$$

Für oben dargestellte Messwerte beträgt der Wert der Prüfgröße:

$$r_f^* = \frac{|14,361773 - 10,791734|}{1,749539} \sqrt{\frac{6}{6-1}} = 2,235321 \quad (\text{Gl. 6})$$

Mit einem Freiheitsgrad von $f = n - 2$ muss die berechnete Prüfgröße mit einem Tabellenwert verglichen werden. Ein Ausschnitt aus dieser Tabelle ist hier dargestellt.

Tabelle 9.2 Prüfwerttabelle für den Ausreißertest nach Nalimov (Quelle: Kaul 2005)

f	P(95 %)	P(99 %)	P(99,9 %)
1	1,409	1,414	1,414
2	1,645	1,715	1,730
3	1,757	1,918	1,982
4	1,814	2,051	2,178

Da die bestimmte Prüfgröße mit 2,235321 größer ist als 2,178, wird der grau

⁶⁰ Vgl. Kaul 2005

markierte Messwert als hochsignifikanter Messwert klassifiziert und wird aus der Berechnung des Mittelwertes und der Standardabweichung herausgenommen. Der neue Mittelwert und die neue Standardabweichung sind in Tabelle 9.3 dargestellt. Grau hinterlegt ist der nächste verdächtige Wert.

Tabelle 9.3 Wertetabelle für eine Nachprüfung auf Ausreißer

Volumen an Titrator [mL]					
10,135305	10,073633	10,109593	10,001618	10,068484	–
Mittelwert [mL]		10,077727	Standardabweichung [mL]		0,050561

Eine erneute Berechnung der Prüfgröße ergibt:

$$r_f^* = \frac{|10,001618 - 10,077727|}{0,050561} \sqrt{\frac{5}{5-1}} = 1,682966 \quad (\text{Gl. 7})$$

Da dieser Wert kleiner als der tabellarische Wert von 1,757 ist, enthält diese Messreihe keine weiteren Ausreißer.

9.2 Beispielrechnung zur Hydroxylgehaltsbestimmung⁶¹

Ausgehend von einem Mittelwert für die Bestimmung des Blindwertes von 10,077727 mL, einer Probeneinwaage von 25,8 mg, einem Verbrauch an Natronlauge von 8,813797 mL, einer Konzentration von 0,2 mol L⁻¹ und einem Titer von 0,987440974 berechnet sich die OHZ wie folgt:

$$\text{OHZ [mmol g}^{-1}] = \frac{(V_{\text{Blind}} - V_{\text{Probe}}) \cdot c_{\text{Maßlösung}} \cdot t}{m_{\text{Lignin}}} \quad (\text{Gl. 8})$$

$$\text{OHZ [mmol g}^{-1}] = \frac{(10,077727 \text{ mL} - 8,813797 \text{ mL}) \cdot 0,2 \text{ mol L}^{-1} \cdot 0,987440974}{25,8 \text{ mg}} = 9,675 \quad (\text{Gl. 9})$$

9.3 Beispielrechnung zur aktinometrischen Bestimmung

Zur Bestimmung der Strahlungsleistung des Systems muss die Bildungsrate der Eisen(II)ionen berechnet werden. Die Konzentration an Eisen(II)ionen lässt sich wie folgt aus der photometrisch gemessenen Extinktion berechnen:

$$E = c \cdot d \cdot \varepsilon \quad (\text{Gl. 10})$$

$$c = \frac{E}{d \cdot \varepsilon} = \frac{E}{1 \text{ cm} \cdot 11100 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \quad (\text{Gl. 11})$$

⁶¹ Vgl. ISO 14900:2001 (E)

Eine Verdünnung der Aktinometer-Lösung für die photometrische Messung ist zu berücksichtigen (Faktor 100). Die Umrechnung der Konzentration in eine Stoffmenge erfolgt mit folgender Formel:

$$n = c * V * f_{\text{verdünnt}} \quad (\text{Gl. 12})$$

Tabelle 9.4 Wertetabelle der Ferrioxalat-Aktinometrie

Zeit [s]	0	30	60	90	120	180
Stoffmenge [mmol]	1,91	2,59	4,04	4,65	5,26	7,50
Zeit [s]	240	300	360	480	600	720
Stoffmenge [mmol]	8,83	8,76	12,58	18,13	20,32	25,66

Tabelle 9.4 stellt die gebildete Stoffmenge an Eisen(II)ionen über die Dauer der aktinometrischen Bestimmung dar. Eine lineare Regression oben dargestellter Werte ergibt eine Geradensteigung von $0,0324 \text{ mmol s}^{-1}$. Mit einer bekannten Quantenausbeute für die Bildung der Eisen(II)ionen ($\Phi = 1,22$ bei $\lambda = 254 \text{ nm}$) kann die absorbierte Anzahl an Photonen pro Sekunde berechnet werden:

$$\dot{n}_{\text{photon}} = \frac{\dot{n}_{\text{Fe}^{2+}}}{\Phi} = \frac{0,0324 \text{ mmol s}^{-1}}{1,22} = 0,0266 \text{ mmol s}^{-1} \quad (\text{Gl. 13})$$

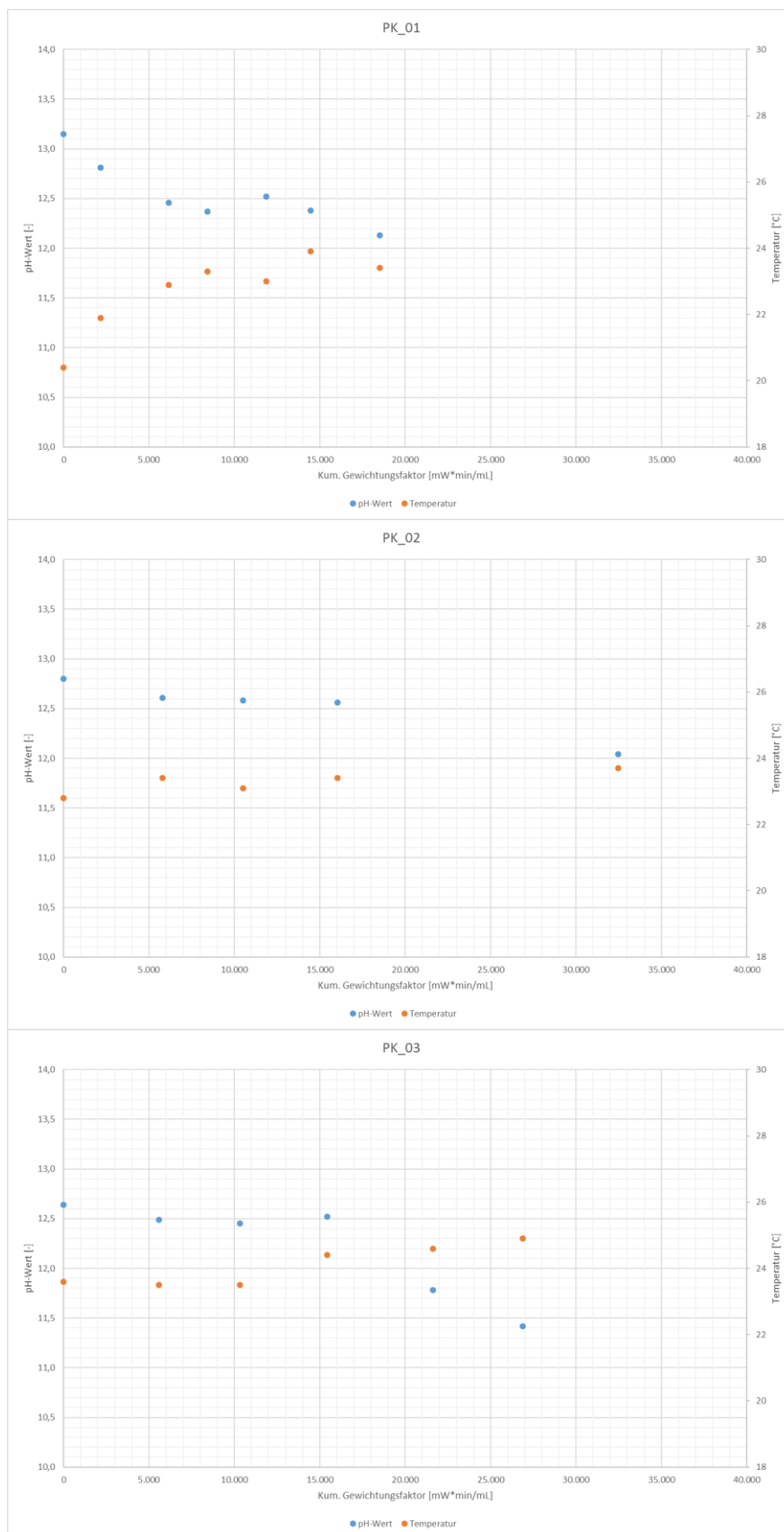
Die Energie eines Photons bei einer Wellenlänge von 254 nm berechnet sich wie folgt:

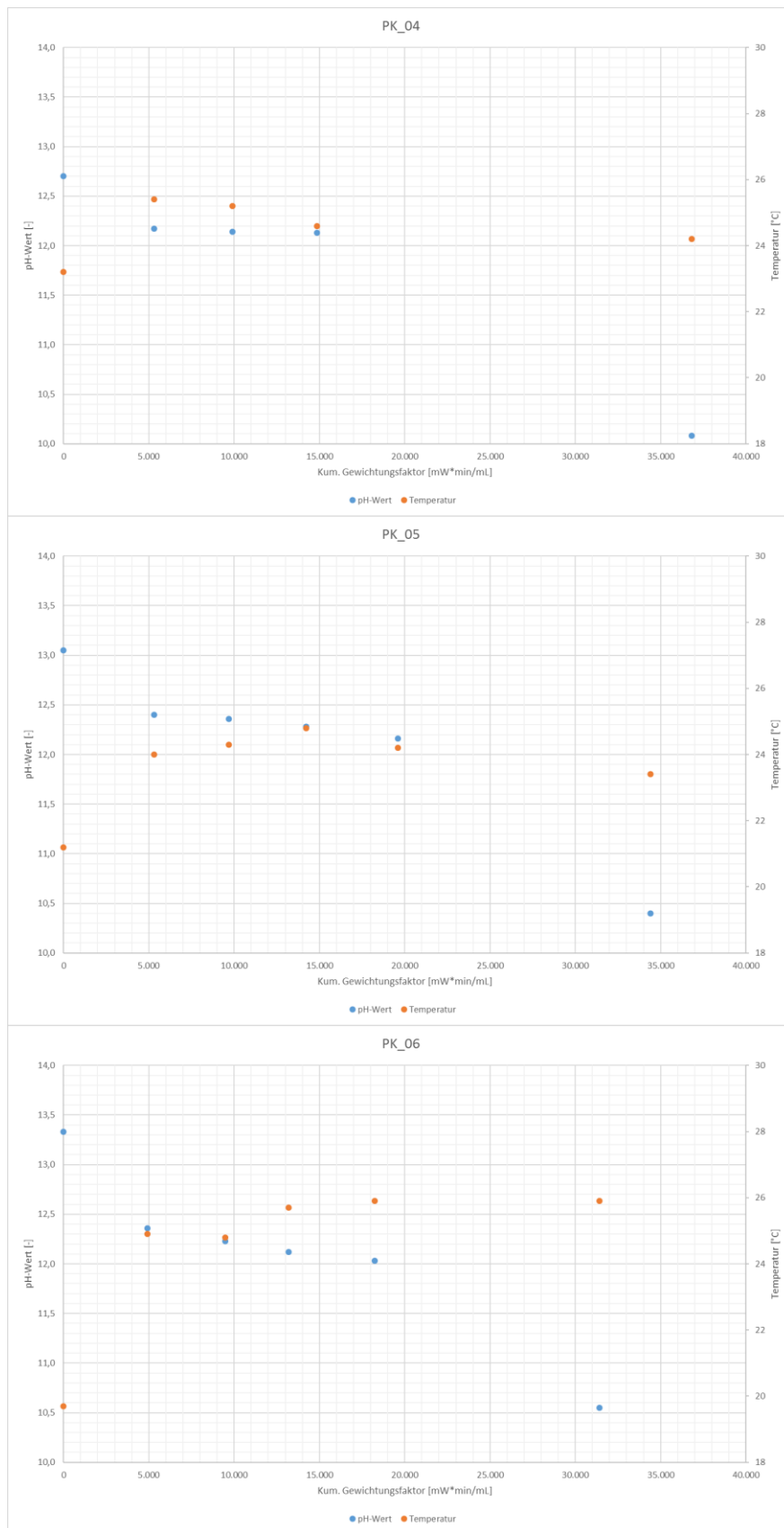
$$E = h * \nu = h * \frac{c}{\lambda} = 6,626 * 10^{-34} \text{ J s} * \frac{2,998 * 10^8 \text{ m s}^{-1}}{254 \text{ nm}} = 7,820 * 10^{-19} \text{ J} \quad (\text{Gl. 14})$$

Da nun $0,0266 \text{ mol}$ Photonen mit einer Energie von $7,820 * 10^{-19}$ pro Sekunde vom System aufgenommen werden, entspricht dies einer Leistung von:

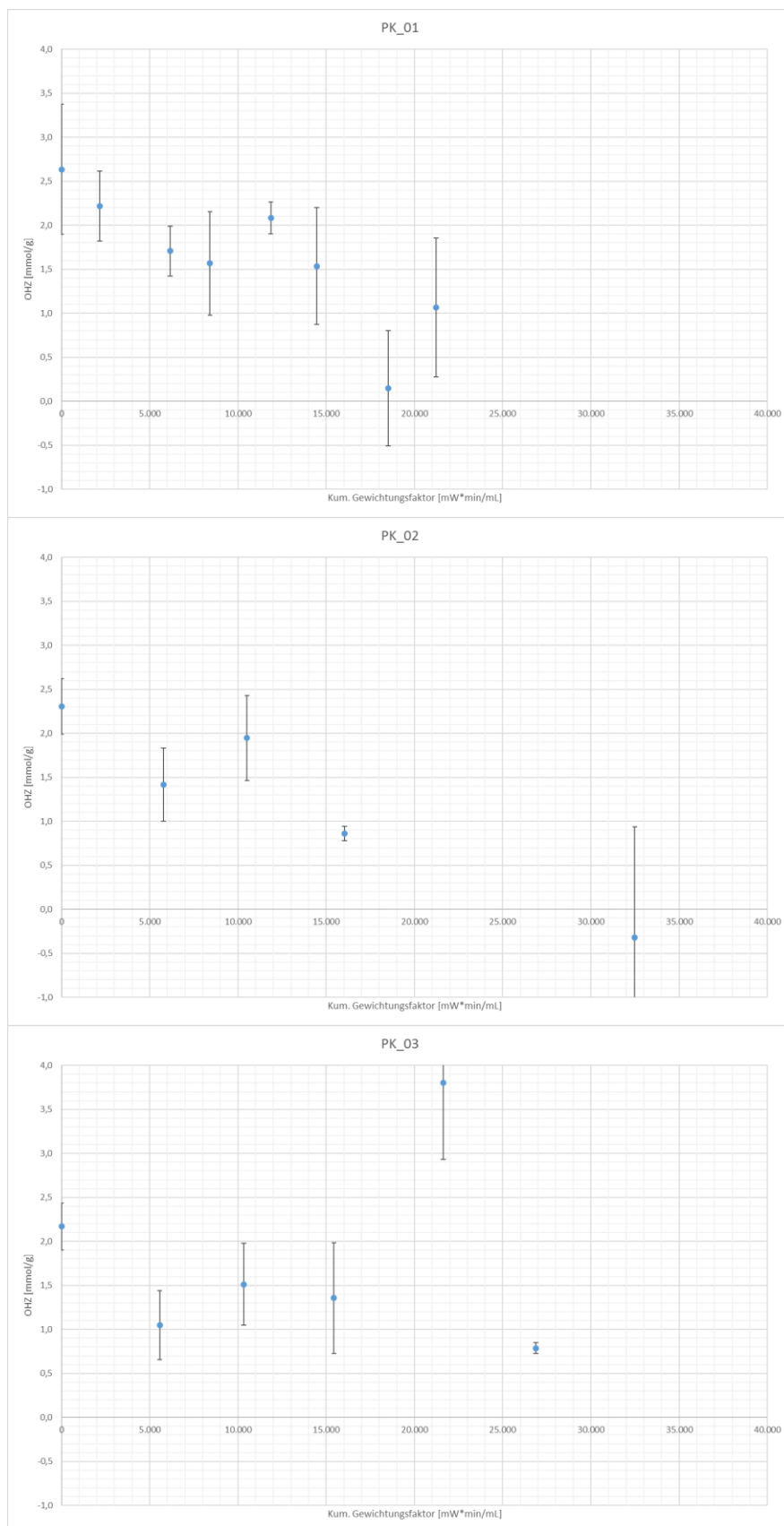
$$\begin{aligned} P &= \dot{n}_{\text{photon}} * E * N_A \\ &= 0,0266 \text{ mmol s}^{-1} * 7,820 * 10^{-19} \text{ J} * 6,022 * 10^{23} \text{ mol}^{-1} \\ &= 12,53 \text{ W} \end{aligned} \quad (\text{Gl. 15})$$

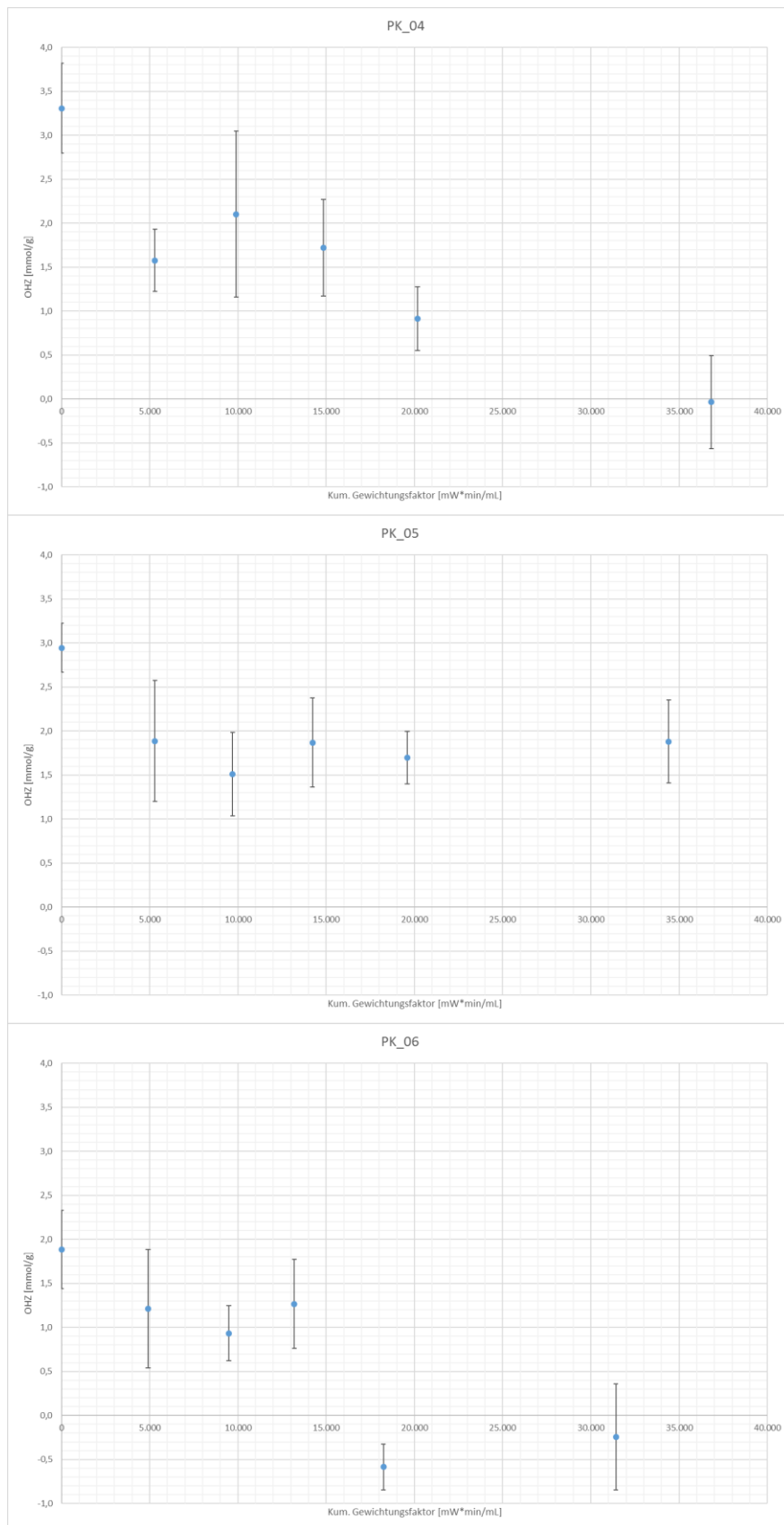
9.4 Diagramme pH-Wert und Temperatur



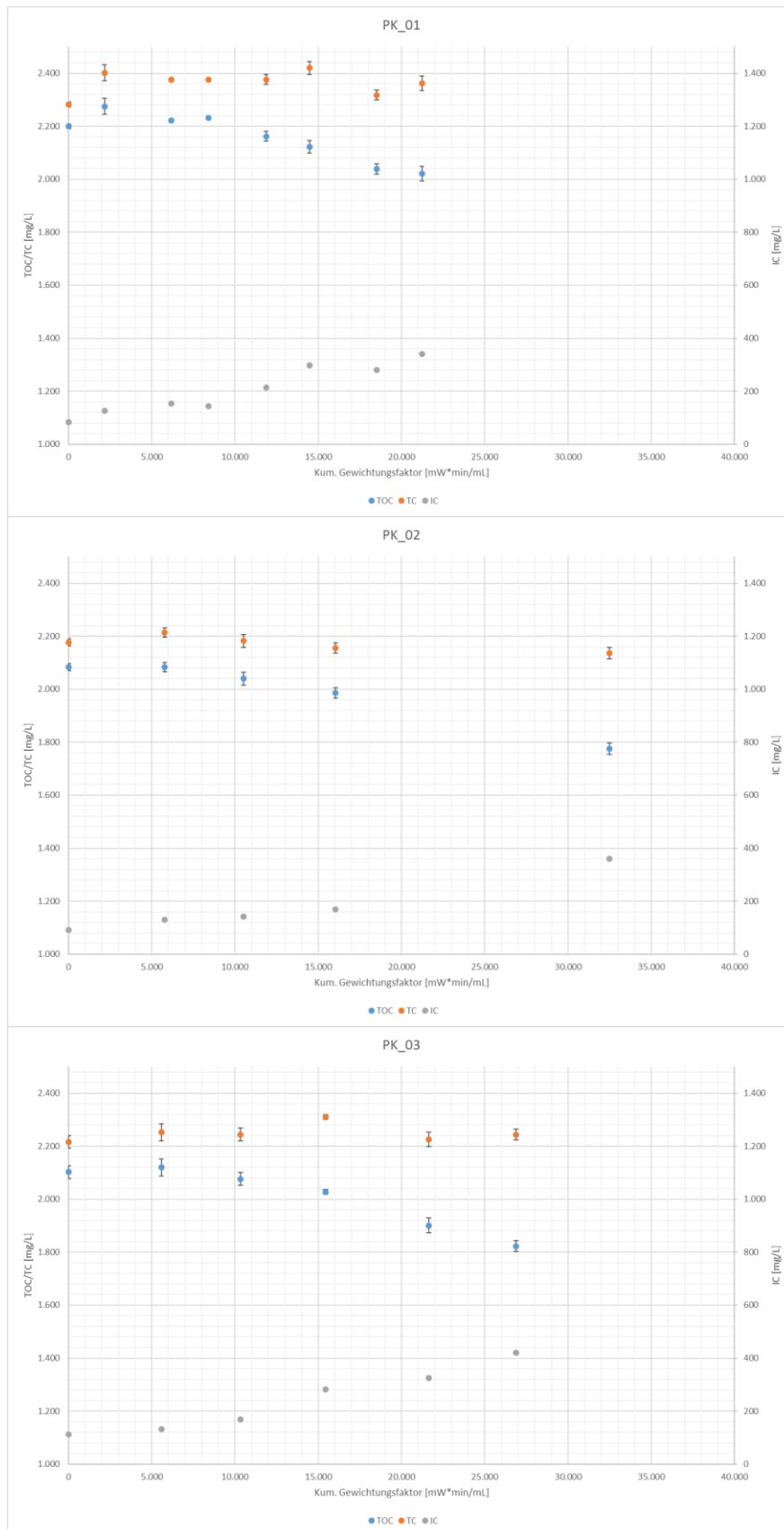


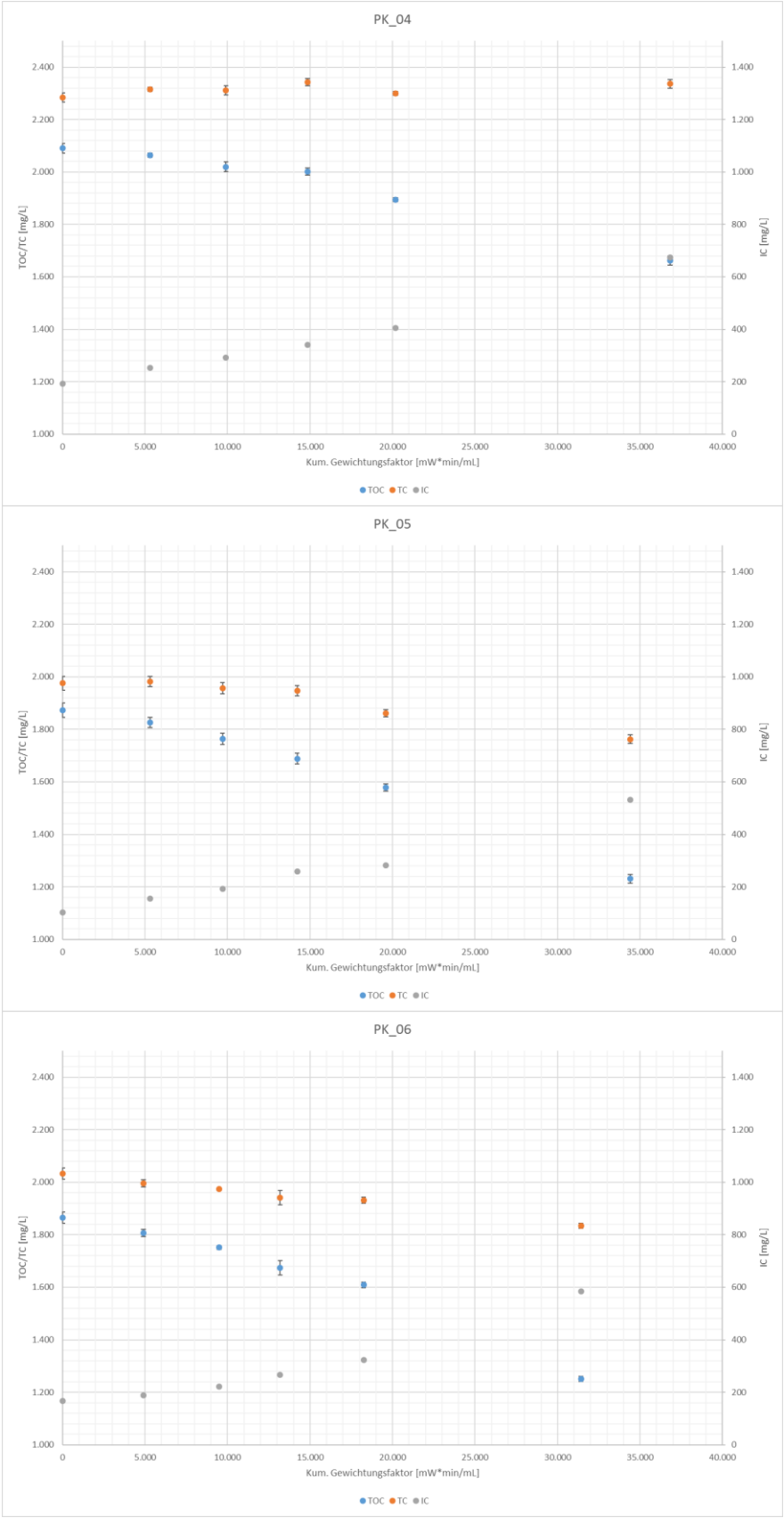
9.5 Diagramme OHZ



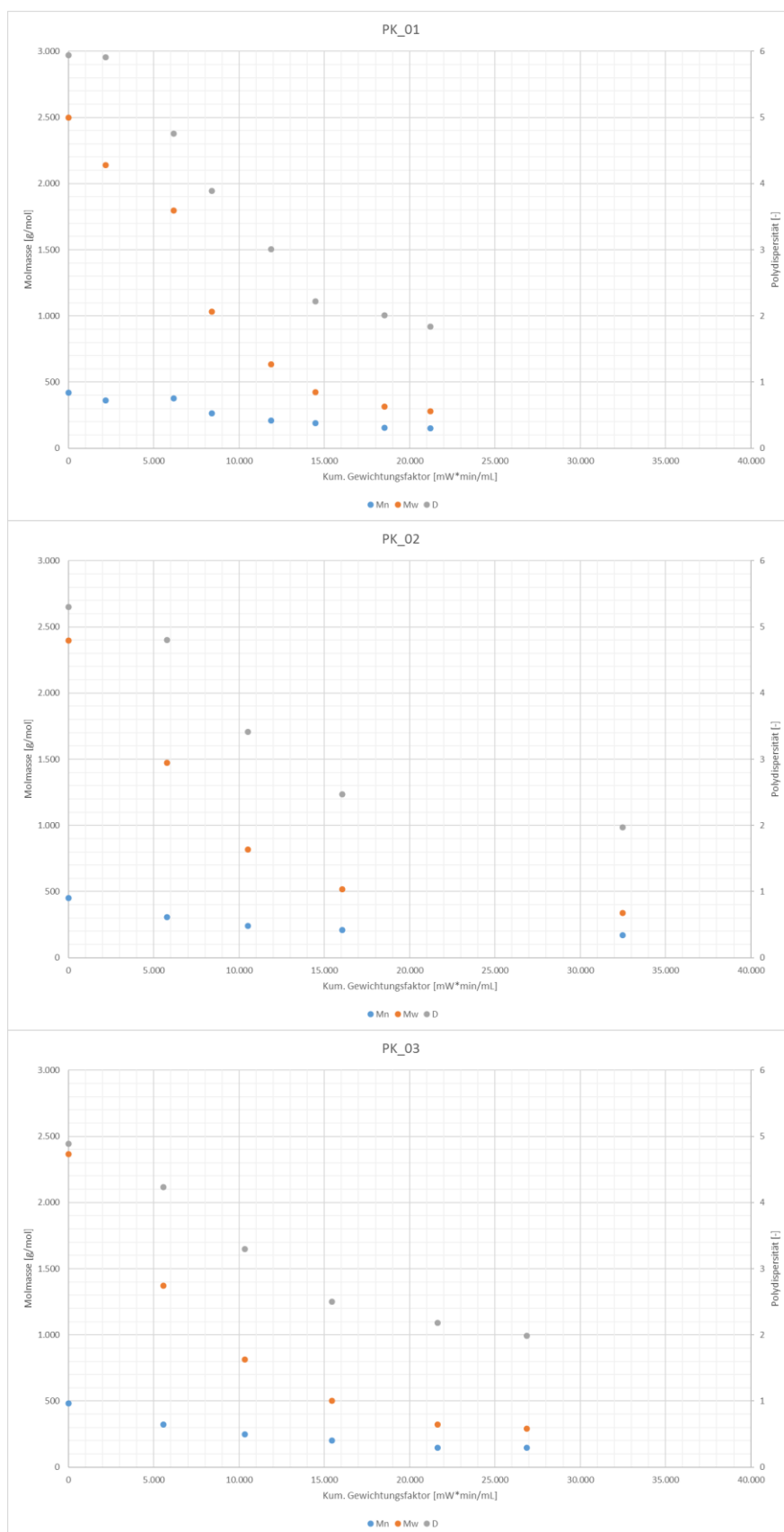


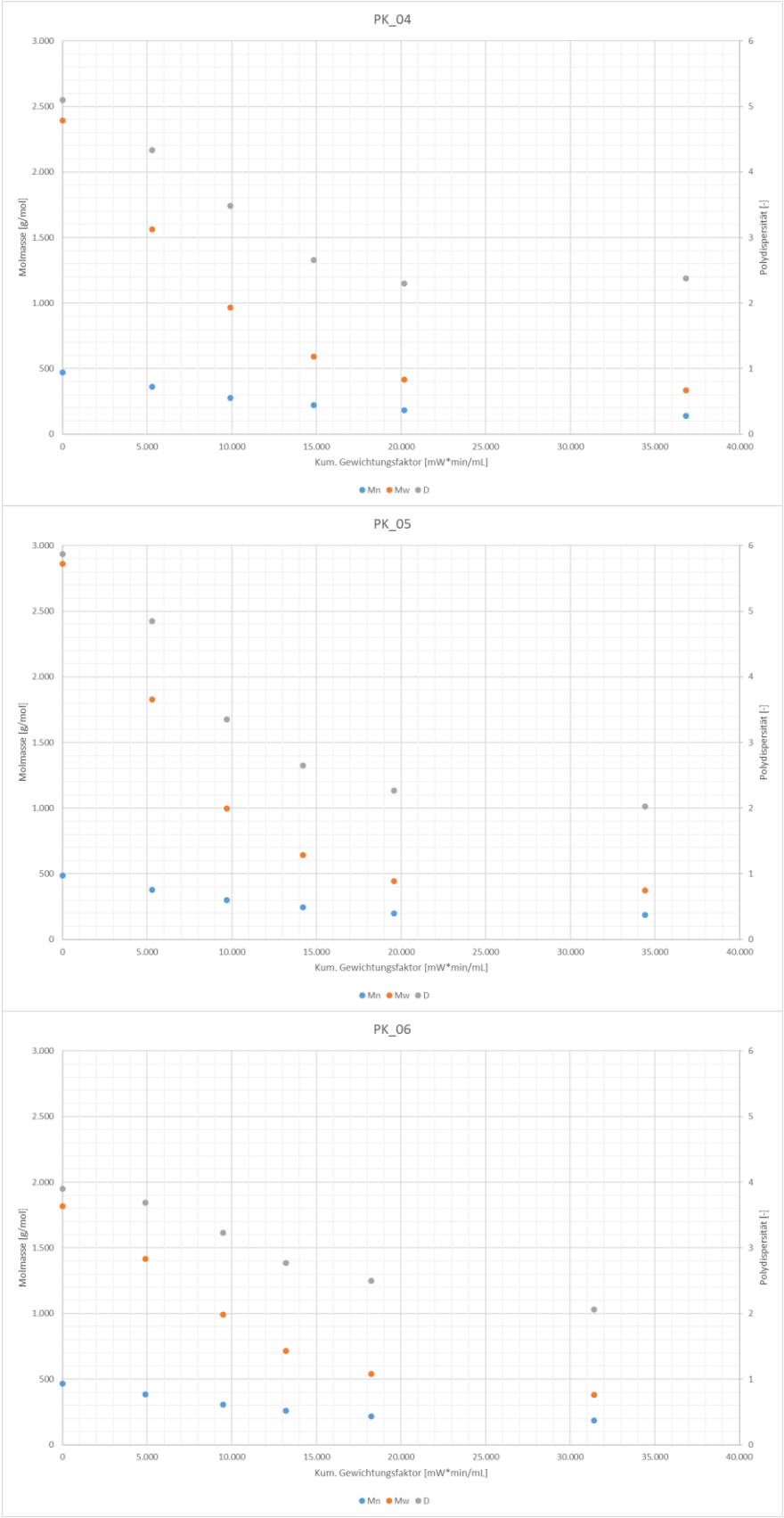
9.6 Diagramme TOC, TC und IC



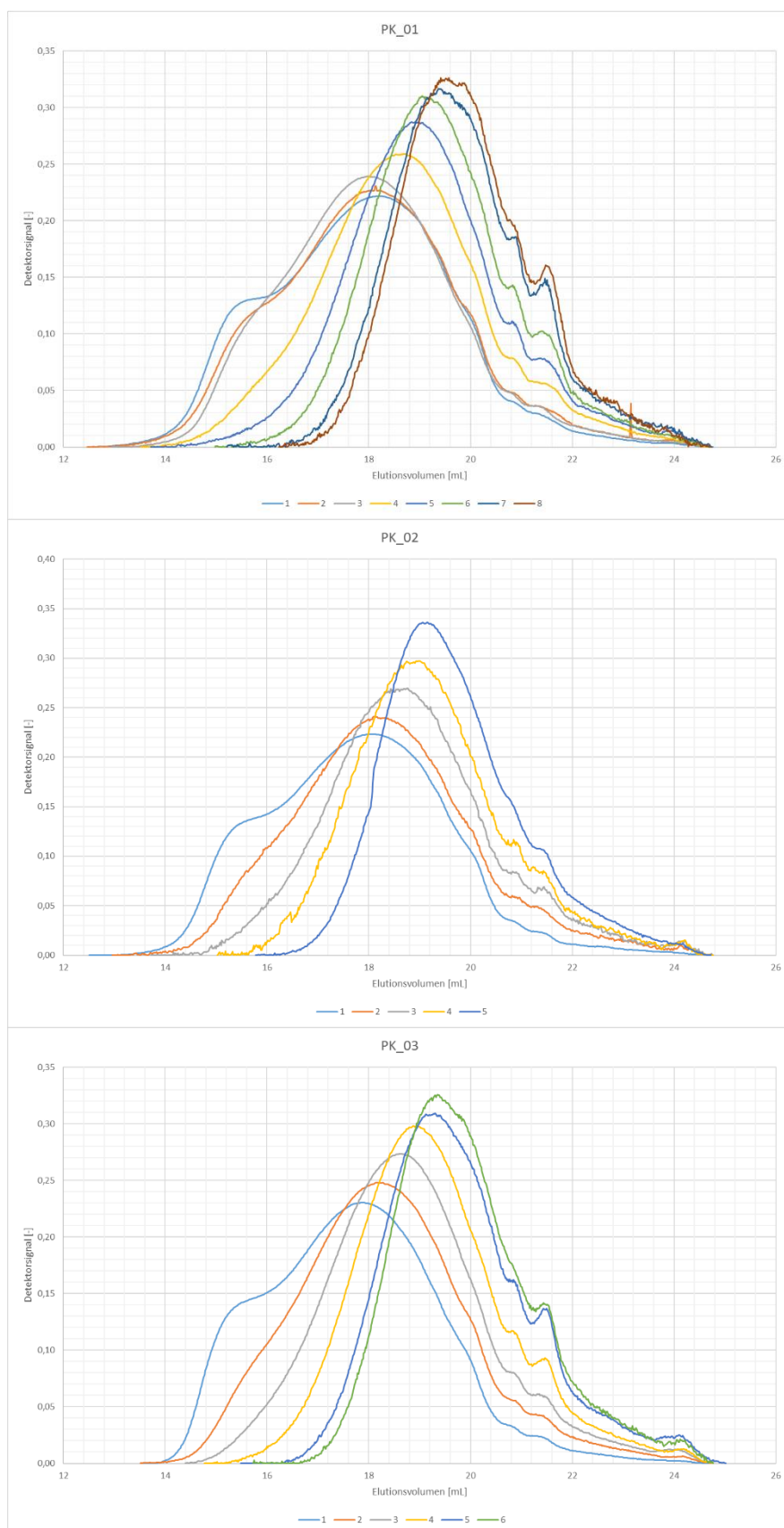


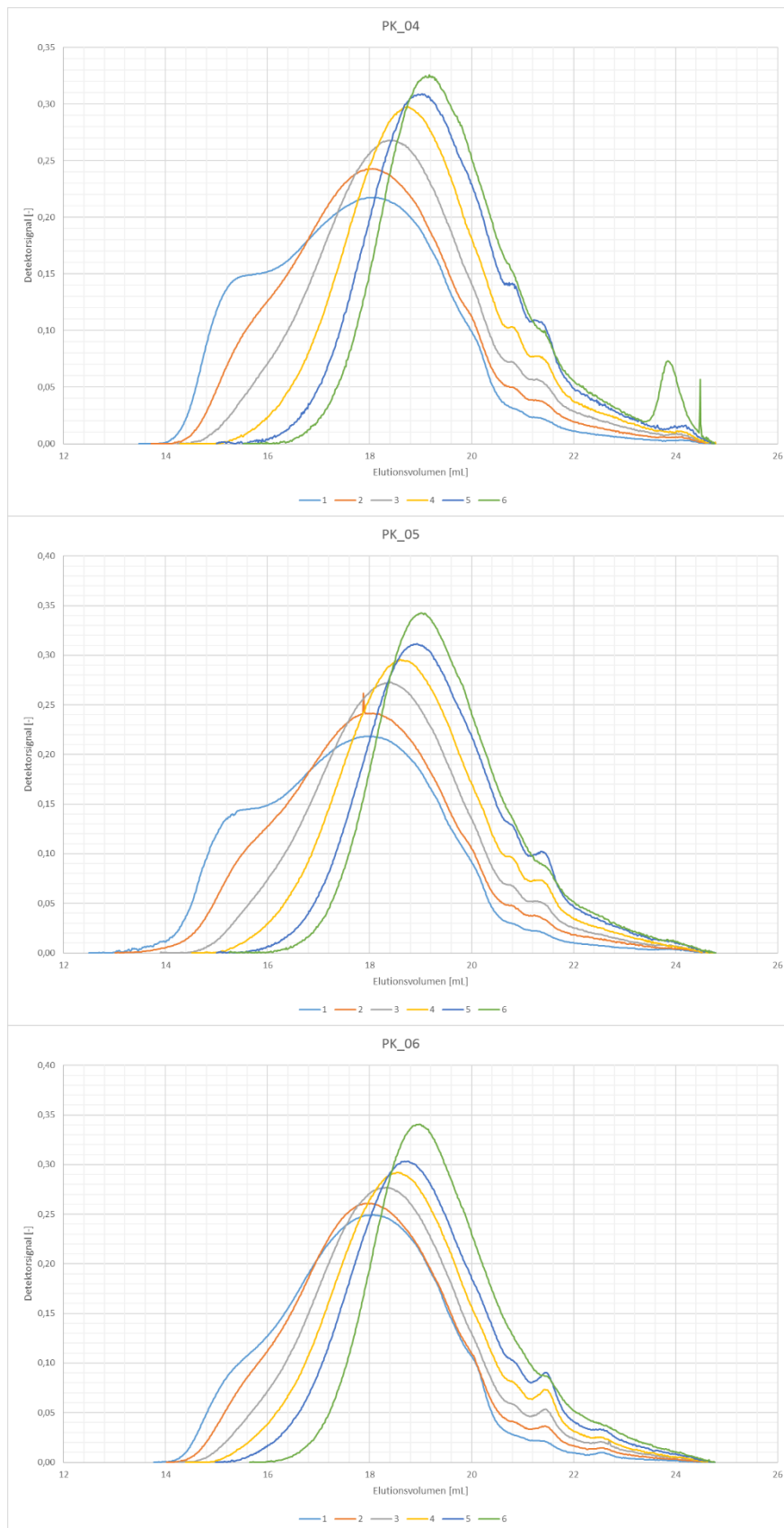
9.7 Diagramme GPC



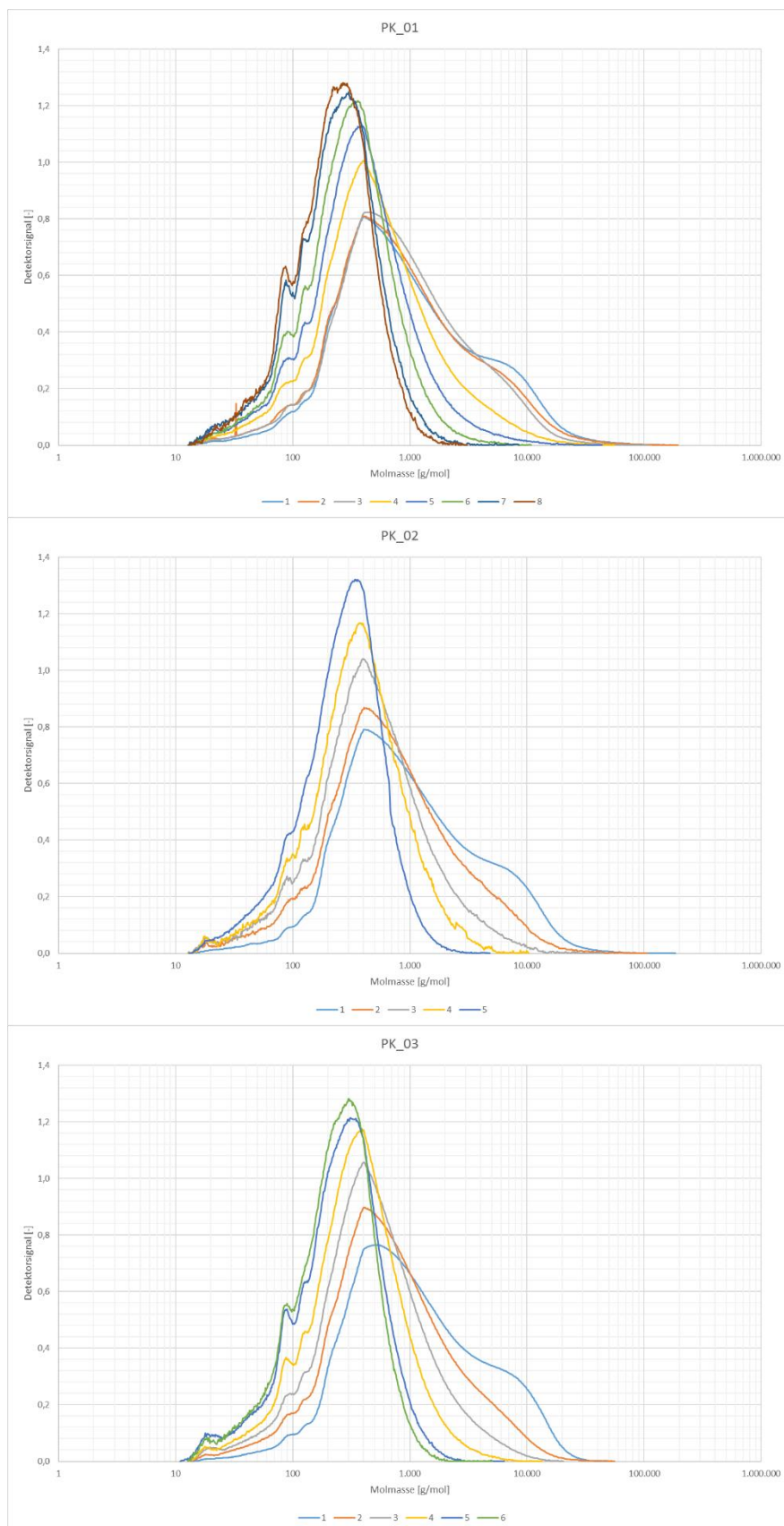


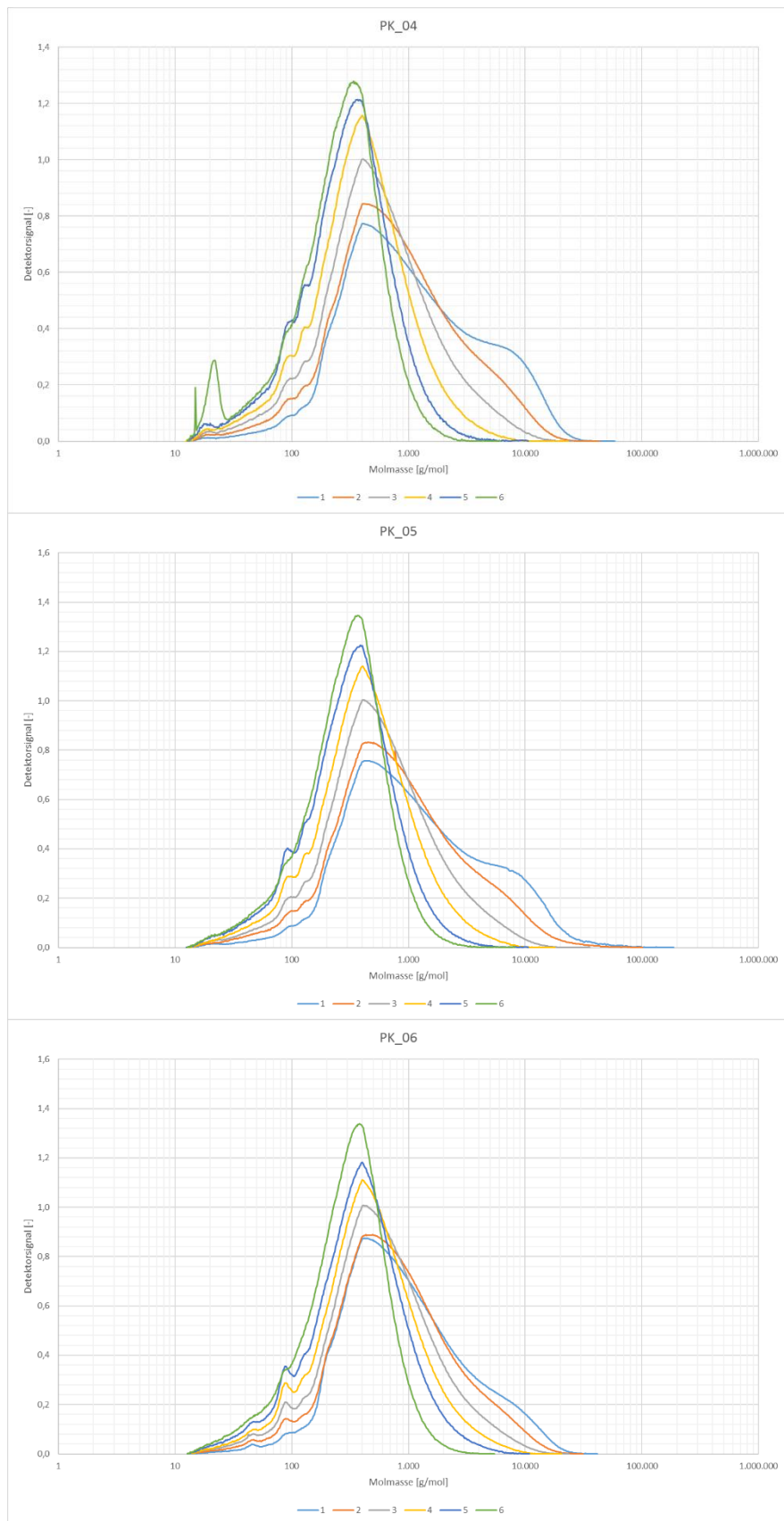
9.8 Diagramme Elugramm



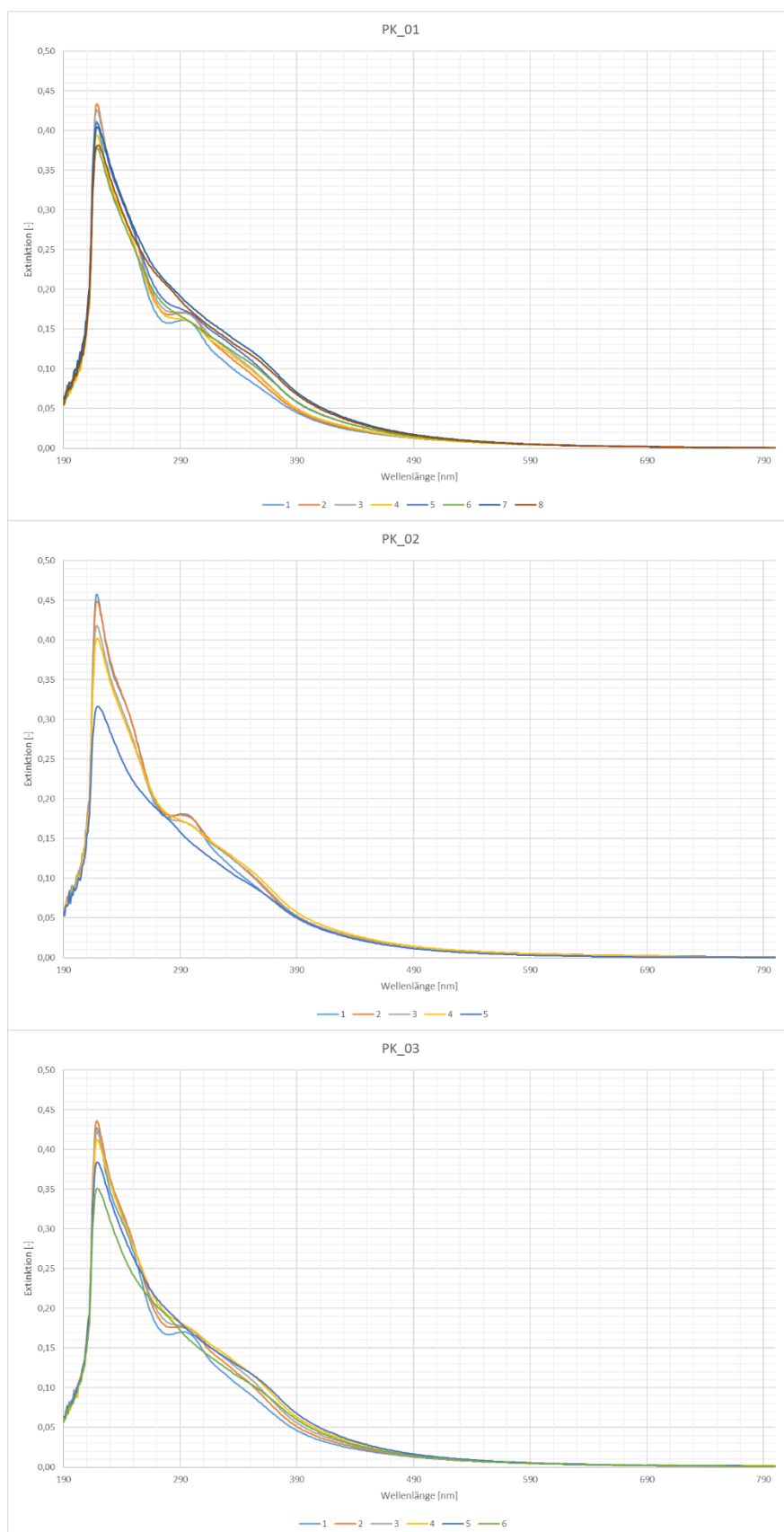


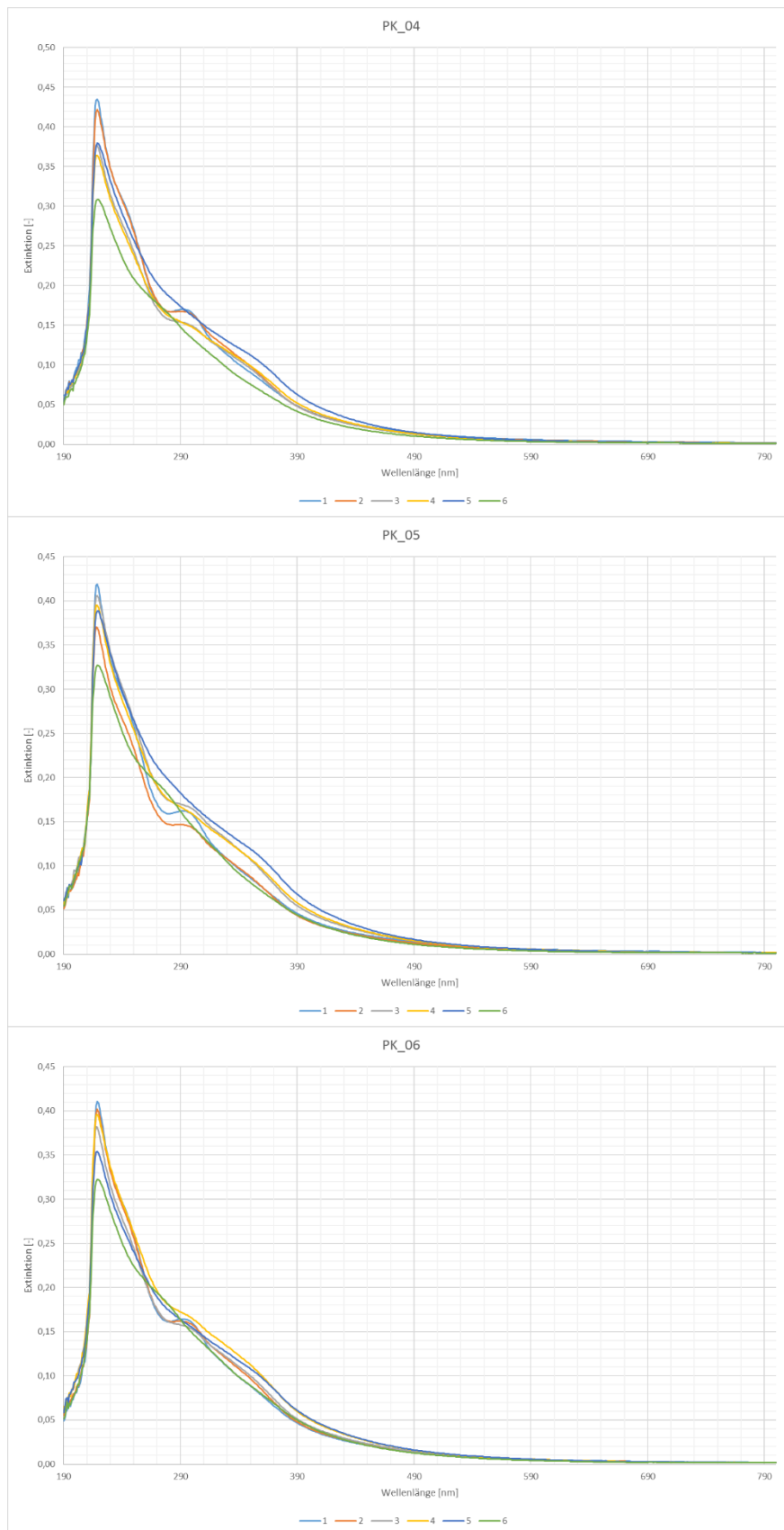
9.9 Diagramme MWD



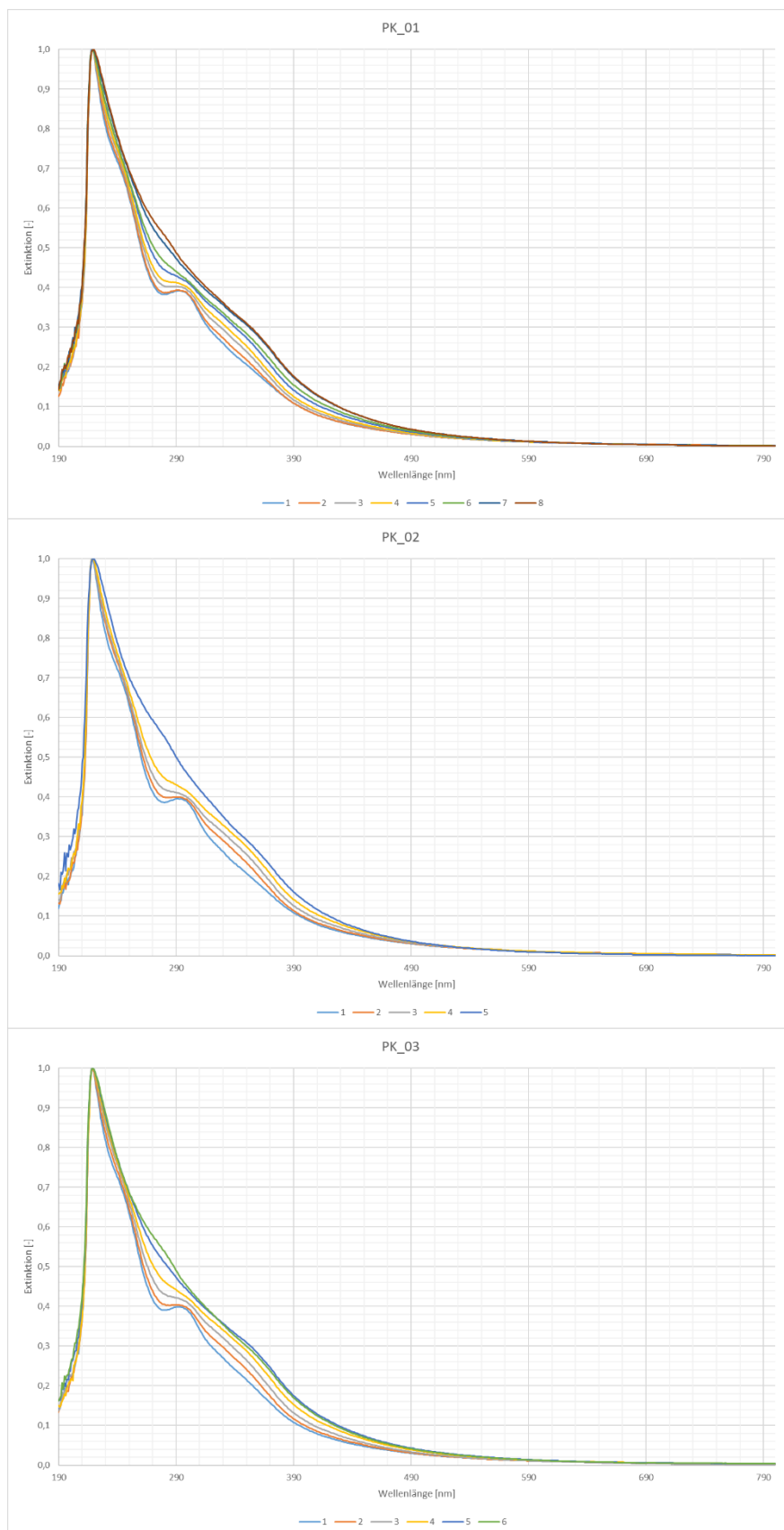


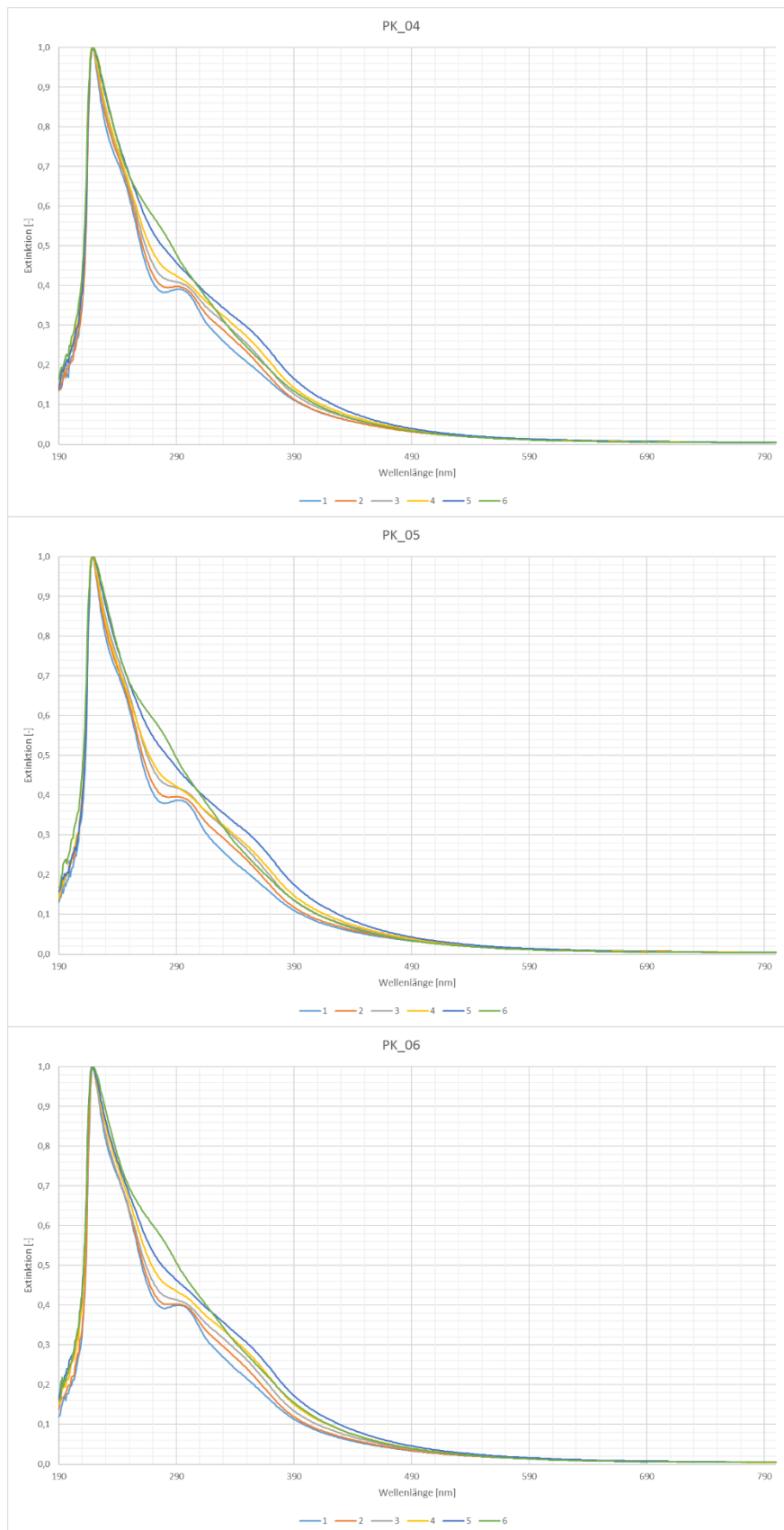
9.10 Diagramme UV-VIS (konzentrationsnormiert)





9.11 Diagramme UV-VIS (maximumnormiert)





9.12 Diagramme IR



